

Phosphan-funktionalisierte helical-chirale Polyisocyanate als Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl. Chem. Martin Klußmann
aus Mainz

Berichterstatter:	Prof. M. Reggelin
Mitberichterstatter:	Prof. M. Rehahn
Tag der Einreichung:	10.12.2003
Tag der mündlichen Prüfung:	02.02.2004

Darmstadt 2004

D17

In Salz, Salpeter, Phosphorgluten...

(François Villon)

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. M. Reggelin am Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz (April 1999 - Oktober 2000) und dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt (seit November 2000) angefertigt.

Danksagung

Ich möchte Herrn Professor Dr. Michael Reggelin für die Möglichkeit danken, an diesem hochinteressanten Thema arbeiten zu dürfen, für seine Unterstützung in vielen hilfreichen Diskussionen und seine Lehrtätigkeit, die mir viel beigebracht und viel Spaß an der Chemie bereitet hat.

Bei allen meinen Kollegen möchte ich mich für die angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis bedanken, besonderer Dank geht natürlich an meinen Laborgefährten Sebastian für die musikalische Toleranz, die genialen Erfindungen und das abendliche halbe Bier. Weiterhin an Stefan für den morgendlichen Baby Blues; an Tom für die treue Versorgung mit Hirn'scher Birne bis zum Versiegen der Destille und an Mio für die guten Ratschläge beim Zusammenschreiben.

Bei Kerstin Lehnert, Thomas Kloss und Nina Zipf, die ich während ihrer Hauptvertiefung in unserem Arbeitskreis betreut habe, möchte ich mich für ihre gute Mitarbeit an diesem Projekt bedanken.

Ebenso bei den vielen Studenten, die im Rahmen des Praktikums Präparate für mich angefertigt haben, und auch bei Peter Gabriel, Nusrat Fateh Ali Khan, Johnny Cash und einigen anderen für die Unterstützung bei den Polymerisationsreaktionen.

Dank geht auch an die Analytikabteilungen, die Werkstätten und die Glasbläser für ihre gute und freundliche Zusammenarbeit, besonders an die NMR-Abteilung für ungezählte Tage und Nächte an Meßzeit.

Meinen Eltern danke ich für die fortwährende Unterstützung meines Studiums und meiner ganzen Familie und meinen Freunden für das wohltuende Leben außerhalb der Chemie.

Inhaltsverzeichnis

<u>1</u>	<u>EINLEITUNG</u>	<u>1</u>
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	9
<u>2</u>	<u>STAND DER FORSCHUNG</u>	<u>11</u>
2.1	Polyisocyanate	11
2.1.1	Synthese von Isocyanaten	11
2.1.2	Polymerisation von Isocyanaten	14
2.1.3	Struktur und optische Aktivität von Polyisocyanaten	19
2.2	Asymmetrische Übergangsmetallkatalyse	29
2.2.1	Asymmetrische Heck-Reaktion	29
2.2.2	Asymmetrische Hydrierung von Acrylsäurederivaten mit Rhodium-Komplexen	33
<u>3</u>	<u>VERSUCHE ZUR SYNTHESE PHOSPHAN-FUNKTIONALISierter POLYNORBORNENE</u>	<u>37</u>
3.1	Synthese von (+)- bzw. (-)-Norphos	37
3.2	Polymerisationsversuche und Ausblick	41
<u>4</u>	<u>POLY-(HEXYLISOCYANAT)</u>	<u>43</u>
4.1	Synthese	43
4.1.1	Synthese des Monomers Hexylisocyanat	43
4.1.2	Polymerisation	44
4.2	Analytik der Polymere	53
4.2.1	Bestimmung der Kettenlänge durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie	53
4.2.2	Stabilität von Poly-(hexylisocyanat)	58
4.3	Zusammenfassung	59
<u>5</u>	<u>PHOSPHAN-FUNKTIONALISIERTE POLYISOCYANATE</u>	<u>60</u>
5.1	Voruntersuchungen an Phosphan-Boranen	61
5.1.1	Reaktivität	61
5.1.2	Analytik von Phosphan-Boranen	64
5.2	Polymere mit 2-(Diphenylphosphanyl)-ethylisocyanat	65
5.2.1	Synthese der Monomere	65
5.2.2	Polymerisation und Analytik	68

5.2.3	Deboranierung	79
5.2.4	Verwendung in der Katalyse	80
5.3	Polymere mit 3-(Diphenylphosphanyl)-propylisocyanat	85
5.3.1	Synthese des Monomers	85
5.3.2	Polymerisation und Analytik	86
5.3.3	Komplexierung und Deboranierung	96
5.3.4	Verwendung in der asymmetrischen Heck-Reaktion	103
5.3.5	Verwendung in der Asymmetrischen Hydrierung	104
6	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	108
7	EXPERIMENTELLER TEIL	114
7.1	Allgemeine Arbeitsbedingungen	114
7.2	Darstellung allgemeiner Reagenzien	118
7.2.1	Herstellung von Kalium-diphenylphosphid*2 Dioxan 97	118
7.2.2	Herstellung von Lithium-diphenylphosphid-boran 121	119
7.2.3	Darstellung von Bis-(1,5-Cyclooctadien)Rhodium(I) Trifluormethansulfonat 85a	119
7.3	Darstellung von (+) bzw. (-)-Norphos	120
7.3.1	Darstellung von <i>trans</i> -1,2-Bis-(diphenylphosphanyl)-ethen 98	120
7.3.2	Darstellung von <i>trans</i> -1,2-Bis-(diphenylphosphanyloxid)-ethen 99	121
7.3.3	Darstellung von <i>rac. trans</i> -2,3- Bis(diphenylphosphanyloxid)bicyclo[2.2.1]hept-5-en 101	122
7.3.4	Enantiomerentrennung von NorphosO: (+)- bzw. (-)-101	123
7.3.5	Darstellung von (-)-(<i>R,R</i>)- bzw. (+)-(<i>S,S</i>)-2,3- Bis(diphenylphosphanyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-en 94	124
7.4	Darstellung der unfunktionalisierten Alkyl-Isocyanate und Derivate	126
7.4.1	AAV 1: Darstellung von Isocyanaten aus Aminen durch Reaktion mit Phosgen	126
7.4.2	Darstellung von <i>n</i> -Hexylisocyanat (1-Isocyanato-hexan) 59	126
7.4.3	Darstellung von (<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat 16	128
7.4.4	AAV 2: Darstellung der Methylcarbamate	129
7.4.5	Darstellung von <i>n</i> -Hexylcarbaminsäuremethylester 108	129
7.4.6	Darstellung von (<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylcarbaminsäuremethylester 139	130
7.5	Darstellung von 2-(Diphenylphosphanylboran)-ethylisocyanat über die Carbonsäure	131
7.5.1	Darstellung von 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propionsäure 122	131
7.5.2	Darstellung von 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propionsäureazid 123	132
7.5.3	Darstellung von 2-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylisocyanat 124 durch Curtius-Umlagerung	133

7.6	Darstellung der Phosphan-substituierten Isocyanate und Derivate aus den Aminen	134
7.6.1	AAV 3: Darstellung der <i>N</i> -BOC- ω -Chloralkylamine	134
7.6.2	Darstellung von <i>N</i> -BOC-2-Chlorethylamin	126 134
7.6.3	Darstellung von <i>N</i> -BOC-3-Chlorpropylamin	144 135
7.6.4	AAV 4: Darstellung der <i>N</i> -BOC- ω -(Diphenylphosphanyl-boran)-alkylamine	135
7.6.5	Darstellung von <i>N</i> -BOC-2-(Diphenylphosphanyl-boran)ethylamin	127 136
7.6.6	Darstellung von <i>N</i> -BOC-3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propylamin	145 137
7.6.7	AAV 5: Darstellung der ω -(Diphenylphosphanyl-boran)-alkylamin Hydrochloride	138
7.6.8	Darstellung von 2-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylamin Hydrochlorid	128 138
7.6.9	Darstellung von 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propylamin Hydrochlorid	146 140
7.6.10	Darstellung von 2-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylisocyanat	124 141
7.6.11	Darstellung von 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propylisocyanat	147 142
7.6.12	Darstellung von 2-(Diphenylphosphanyl)-ethylisocyanat	115 143
7.6.13	Darstellung von 3-(Diphenylphosphanyl)-propylisocyanat	116 144
7.6.14	Darstellung von 2-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylcarbaminsäuremethylester	140 144
7.6.15	Darstellung von 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propylcarbaminsäuremethylester	150 145
7.7	Polyisocyanate	147
7.7.1	AAV P1: Anionische Polymerisation in DMF mit NaCN/DMF als Initiator	147
7.7.2	AAV P2: Anionische Polymerisation von <i>n</i> -Hexylisocyanat 59 mit Tetrabutylammoniumcyanid (TBACN) als Initiator	147
7.7.3	AAV P3: Anionische Polymerisation in THF mit NaCN/DMF als Initiator	148
7.7.4	AAV P4: Anionische Polymerisation in THF mit NaCN/DMF als Initiator in Gegenwart von NaBPh ₄	149
7.7.5	Poly-(hexylisocyanat) 54	150
7.7.6	AAV 6: Trimerisierung von Polyisocyanaten durch basischen Abbau	156
7.7.7	Hexylisocyanat-Trimer 107 (1,3,5-Trihexyl-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion)	156
7.7.8	(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat-Trimer 136 (1,3,5-Tris-((<i>R</i>)-2,6-dimethylheptyl)-[1,3,5]triazinan-2,4,6-trion)	157
7.7.9	NMR-Versuche zur Basenstabilität von Poly-(hexylisocyanat) 54	157
7.7.10	[(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat]-[2-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylisocyanat]-Copolymer	134 158
7.7.11	2-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylisocyanat-Trimer	135 168
7.7.12	AAV 7: Deboranierung von Phosphan-Boran-substituierten Polyisocyanaten	169

7.7.13	[(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat]-[2-(Diphenylphosphanyl)-ethylisocyanat]-Copolymer 141i	169
7.7.14	[(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat]-[3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propylisocyanat]-Copolymer 149	171
7.7.15	[(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat]-[3-(Diphenylphosphanyl)-propylisocyanat]-Copolymer 148	181
7.8	Komplexierung der Polymere	187
7.8.1	NMR-Experiment zur <i>in situ</i> Deboranierung und Komplexierung des Polyisocyanats 149d mit Palladium	187
7.8.2	NMR-Experimente zur Komplexierung der Phosphan-substituierten Polyisocyanate mit Rhodium	187
7.8.3	AAV 8: Komplexierung der Phosphan-substituierten Polyisocyanate mit Rhodium	188
7.8.4	Synthese des Komplexes 154a: Komplexierung des (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymers 148a mit [Rh(COD)Cl] ₂ 84a	188
7.8.5	Synthese des Komplexes 155a: Komplexierung des (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymers 148a mit [Rh(COD) ₂]OTf 85a	188
7.9	Palladium-katalysierte Heck-Reaktionen: Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran	189
7.9.1	AAV 9: Palladium-katalysierte Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran mit Phenyltriflat, Synthese von 2-Phenyl-2,3-dihydrofuran 69	189
7.9.2	Heck-Reaktion mit niedermolekularen Liganden	190
7.9.3	Heck-Reaktion mit polymeren Liganden	190
7.10	Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von α-Acetamidozimtsäure 80 zu <i>N</i>-Acetylphenylalanin 81	191
7.10.1	Versuch der asymmetrischen Hydrierung mit dem (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymer 149d durch <i>in situ</i> Deboranierung und Komplexierung	191
7.10.2	Synthese von <i>rac</i> -81 durch Hydrierung mit <i>rac</i> -BINAP 4 als Ligand	191
7.10.3	Asymmetrische Hydrierung mit einem Komplex aus (-)-Norphos 94 und [Rh(COD)Cl] ₂ 84a	192
7.10.4	Asymmetrische Hydrierung mit einem Komplex aus (-)-Norphos 94 und [Rh(COD)Cl] ₂ 84a	192
7.10.5	Vergleichsreaktion: Hydrierung mit [Rh(COD) ₂]OTf 85a in Gegenwart von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P2g}	193
7.10.6	AAV 10: Hydrierung mit <i>in situ</i> erzeugten polymeren Katalysatoren	193
7.10.7	<i>N</i> -Acetyl-phenylalaninmethylester 93	196
8	LITERATUR UND ANMERKUNGEN	197

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Bild und Spiegelbild: Die Enantiomere von Carvon 1 und Thalidomid 2	3
Abbildung 1-2:	Beispiele chiraler Phosphanliganden für die asymmetrische Katalyse mit Metallkomplexen: (-)-DIOP 3 , ^[18] (-)-(<i>P</i>)-BINAP 4 , ^[19] (-)-(<i>S</i>)-(<i>S</i>)-1,1'-Bis(diphenylphosphano)-2,2'-bis(methoxycarbonyl)ferrocen 5 , ^[20] (+)-(<i>P</i>)-Phelix 6 . ^[21]	4
Abbildung 1-3:	Klassen löslicher polymerer Katalysatoren: a „random coil, single site“; b „random coil, multiple site“; c stereoregulär aus chiralen Bausteinen, „multiple site“; d stereoregulär aus achiralen Bausteinen, „multiple site“ (Kat: katalytisch aktives Zentrum).	5
Abbildung 1-4:	Phosphan-substituierte Oligopeptide 7 von Gilbertson et al. ^[26] X: Aminosäureeinheit (Ala: Alanin; Aib: α -Amino-isobuttersäure; Phe: Phenylalanin; Val: Valin; His: Histidin; Ile: Isoleucin).	7
Abbildung 2-1:	Beispiele bekannter funktionalisierter Monomere. Literaturangaben zur anionischen Polymerisation der jeweiligen Verbindungen: 39 , ^[49] 40 , ^[50] 41 , ^[51] 42 und 43 , ^[45] 44 . ^[52]	16
Abbildung 2-2:	Modell der Stabilisierung des anionischen Kettenendes eines Polyisocyanats durch Zusatz von Natriumtetraphenylborat.	17
Abbildung 2-3:	Schematische Darstellung der helicalen Struktur von Polyisocyanaten, dargestellt ist eine an die beobachtete $3/8$ -Helix angenäherte $1/3$ - <i>P</i> -Helix..	19
Abbildung 2-4:	Berechnete Torsionswinkel Φ und Ψ in der Hauptkette von Poly-(butylisocyanat). ^[62]	20
Abbildung 2-5:	Schematische Darstellung eines Wendepunkts (Pfeil) zwischen zwei enantiomorphen Helixabschnitten.	20
Abbildung 2-6:	Poly-(2-butylhexylisocyanat) 53 und Poly-(hexylisocyanat) 54	21
Abbildung 2-7:	Das „sergeants and soldiers experiment“: der nichtlineare Effekt bei der Abhängigkeit des Drehwerts von der Copolymerzusammensetzung in 60 . ^[51]	25
Abbildung 2-8:	Ein Copolymer aus Hexylisocyanat (HIC) 59 und 4-((2, <i>S</i>)-Isocyanatopropoxy)azobenzol.	26
Abbildung 2-9:	CD-Spektren von Poly-(<i>R</i>)-DMHIC 17 , eines <i>R/S</i> -Copolymers 63 von DMHIC 16 mit einem ee von 2.8% des <i>S</i> -Enantiomers („majority rules“) und eines <i>R/S</i> -achiral-Terpolymers 62 mit 1.6% Anteil chiraler Monomere der gleichen Zusammensetzung (2.8% ee, „diluted majority rule“). ^[75]	27
Abbildung 2-10:	Ein Copolymer mit temperaturschaltbarem spezifischen Drehwert.	28
Abbildung 2-11:	Monodentate Liganden für die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung.	33
Abbildung 2-12:	Schematische Darstellung gebräuchlicher Rhodium(I)-Precursor-Komplexe. COD: 1,5-Cyclooctadien; nbd: Norbornadien; OTf: Trifluormethansulfonat.	34
Abbildung 2-13:	Häufig verwendete Substrate für die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung.	35
Abbildung 3-1:	Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von NorphosO 101 im Addukt mit (-)-DBW 102 durch ³¹ P-NMR-Spektroskopie. Signalverschiebungen resultieren aus der Verunreinigung mit Ethanol (202.4 MHz, 300 K, CDCl ₃).	40
Abbildung 3-2:	Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von NorphosO 101 im Addukt mit (-)-DBW 102 durch ¹ H-NMR-Spektroskopie. Gezeigt ist ein Ausschnitt des Spektrums, der die olefinischen Signale zeigt, im unteren Spektrum sind deutlich getrennt die Signale beider Enantiomere von	

	NorphosO zu sehen. Signalverschiebungen resultieren aus der Verunreinigung mit Ethanol (500 MHz, 300 K, CDCl ₃).	40
Abbildung 4-1:	Nachweis des Trimers 107 und des Methylcarbamats 108 im ¹ H-NMR des Zentrifugats der Polymerisation von Hexylisocyanat (54^{P4a}), *: nicht identifiziertes Signal (300 MHz, CDCl ₃ , 300 K).	48
Abbildung 4-2:	Inversion Recovery Experiment mit Poly-(hexylisocyanat) 54 zur Bestimmung der T ₁ -Zeiten (54^{P4d} , 125.77 MHz, 300 K, CDCl ₃ , D ₁ = 30s, je 800 Pulse).	55
Abbildung 4-3:	<i>Invers gated decoupling</i> ¹³ C-NMR von 54^{P4d} : Zuordnung der Kerne, Integralwerte der Signale (<i>kursiv</i>) und aus dem <i>inversion recovery experiment</i> bestimmte Relaxationszeiten T ₁ (rot) in Sekunden (125.77 MHz, 300 K, CDCl ₃ , D ₁ = 12.5 s, 4263 Pulse).	56
Abbildung 5-1:	Schematische Darstellung der Strukturparameter helicaler Liganden: 1) Unterschiedlicher Abstand von der Polymerhauptkette: a und b ; 2) Monodentate Komplexierung eines Metalls: a , b ; 3) Bidentate Komplexierung durch zwei Monomereinheiten: c ; 4) Bidentate Komplexierung durch eine Monomereinheit: d	60
Abbildung 5-2:	Zielverbindungen: Phosphan-funktionalisierte Alkyl-Isocyanat-Monomere 115 und 116	61
Abbildung 5-3:	Vergleich der ⁿ J(C,P)-Kopplungskonstanten der synthetisierten Phosphan-Borane 127 , 128 und 124 (durchschnittliche Werte) mit denen von Phosphanoxiden und Phosphanen. ^[122]	67
Abbildung 5-4:	2-(Diphenylphosphanyl-boran)ethylisocyanat-Trimer 135	69
Abbildung 5-5:	¹ H-NMR des (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymers 134g (A) und der durch basischen Abbau daraus hergestellten Trimerenmischung (B) mit Zuordnung ausgewählter Signale (oben: 500 MHz, unten: 300 MHz; 300 K, CDCl ₃).	73
Abbildung 5-6:	Ausschnitt aus dem ¹³ C-NMR-Spektrum der aus 134h erhaltenen Trimerenmischung mit Zuordnung der Carbonylsignale; Singnalintensitäten in % der Summe. (75.47 MHz, CDCl ₃ , 300 K, D ₁ =4s, NS=9000).	74
Abbildung 5-7:	<i>Invers gated decoupling</i> ¹³ C-NMR-Spektrum des Copolymers 134h zur Bestimmung der Kettenlänge (125.77 MHz, CDCl ₃ , 300K, TMS, D ₁ = 12.5s, NS = 15000, ca. 50 mg).	78
Abbildung 5-8:	Vergleich der ⁿ J(C,P)-Kopplungskonstanten der synthetisierten Phosphan-Borane 145 , 146 und 147 (Durchschnittswerte) mit denen von Phosphanoxiden. ^[122]	86
Abbildung 5-9:	¹ H-NMR des (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymers 149g und der durch basischen Abbau daraus hergestellten Trimerenmischung mit Zuordnung ausgewählter isolierter Signale (300 MHz, 293 K, CDCl ₃).	91
Abbildung 5-10:	Ausschnitt aus dem ¹³ C-NMR-Spektrum der aus 149g erhaltenen Trimerenmischung mit Zuordnung der Carbonylsignale; Singnalintensitäten bzw. -höhen in % der Summe (mk635, 125.7 MHz, CDCl ₃ , 293 K, D ₁ =5s, 2500 scans).	93
Abbildung 5-11:	Vergleich des nichtlinearen Effekts bei „sergeants and soldiers“-Copolymeren 149 und 60^[51] : spezifischer Drehwert [α] und relative molare Drehung [Φ ^{rel}] in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung (T = 25°C (149) bzw. 20°C (60), x ^{Se} : Molenbruch der DMHIC-Einheiten im Copolymer).	95
Abbildung 5-12:	³¹ P-NMR-Spektren der aus dem (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymer 148g und [Rh(COD) ₂]OTf 85a erhaltenen Verbindung (A), von 148g (B) und eines Komplexes aus 2. eq Triphenylphosphan und [Rh(COD) ₂]OTf 85a (A , C: 202.5 MHz, CD ₂ Cl ₂ , B : 121.5 MHz, CDCl ₃).	102

Abbildung 5-13:	¹ H-NMR-Experimente mit <i>rac</i> - 93 und dem chiralen Lanthanoid-Shift-Reagenz Pr(hfc) ₃ zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (hfc: 3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorat). Blau: Aromatische Protonen (2 H), Rot: CH ₃ -Gruppe des Methylesters (300 MHz, CDCl ₃ , 300K).....	105
-----------------	--	-----

Verzeichnis der Schemata

Schema 1-1:	Ausschnitt aus einem Poly-Binaphthol 10 nach Pu und Verwendung als chiraler Ligand in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd 11	8
Schema 1-2:	Ein sterisch überfrachtetes Polymethacrylat als helical-chiraler Ligand ohne zusätzliche stereogene Elemente; Einsatz in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution.	8
Schema 1-3:	Schematische Darstellung der erforschten Katalysatorklasse und ein Beispiel für die Realisierung durch ein Phosphan-funktionalisiertes Polyisocyanat (D: Donoratom; ÜM: Übergangsmetall).	9
Schema 2-1:	Beispiele für ein Poly-(Alkylisocyanat) 17 und ein Poly-(Arylisocyanat) 19 (DMHIC: (<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat).	11
Schema 2-2:	Synthese von Isocyanaten 22 durch Phosgenierung von Aminen 20	12
Schema 2-3:	Synthese von Isocyanaten mit <i>N,N'</i> -Carbonyldiimidazol 23	12
Schema 2-4:	Synthese von Isocyanaten durch Fragmentierung von Silyl-Carbamaten.	13
Schema 2-5:	Synthese eines Isocyanats durch eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Isocyanaten und dem gemischten Harnstoff.	13
Schema 2-6:	Synthese von Isocyanaten durch Curtius-Umlagerung des Säureazids 32	14
Schema 2-7:	Anionische Polymerisation und Trimerisierung von Isocyanaten.	15
Schema 2-8:	Polymerisation von Isocyanaten mit dem Initiator Natrium-Naphthalenid 45 (SET: <i>single electron transfer</i>).	17
Schema 2-9:	Lebende Polymerisation von Isocyanaten mit einem Titankomplex.	18
Schema 2-10:	Das erste optisch aktive Polyisocyanat, Poly-(<i>S</i> -2-Phenylpropylisocyanat) 56	22
Schema 2-11:	Verstärkung des Chiralitätsbeitrages durch den Kooperativen Effekt in Poly-((<i>R</i>)-1-Deuterio-hexylisocyanat) 58	23
Schema 2-12:	Photoinduzierte Umschaltung der Helixgängigkeit eines Polymers mit Azofarbstoffseitenketten.	29
Schema 2-13:	Heck-Reaktion: a : Gewöhnliche; b : Asymmetrische. R = Aryl / Vinyl.	30
Schema 2-14:	Mechanismus einer Asymmetrischen Heck-Reaktion: Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran 66 mit Phenyltriflat 67 (L ₂ [*] : chiraler Ligand).	31
Schema 2-15:	Asymmetrische Hydrierung von <i>N</i> -Acetamidozimtsäure 80 mit einem Rh(I)-DIOP Komplex. ^[18]	33
Schema 2-16:	Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung von α- <i>N</i> -Acetamidozimtsäuremethylester 86 (Sv: Solvens).	35
Schema 3-1:	Geplanter helicaler Polynorbornen-Ligand 95 durch ringöffnende Olefinmetathese-Polymerisation von Norphos 94	37
Schema 3-2:	Synthese von (+)- bzw. (-)-Norphos 94	38
Schema 3-3:	Geplante Synthese von <i>cis</i> - und isotaktisch verknüpftem Poly-Norphos 95	41

Schema 4-1:	Synthese von Hexylisocyanat 59 aus Heptanoylchlorid 104 oder Hexylamin 106	43
Schema 4-2:	Produkte der Polymerisation von Hexylisocyanat 59 : Poly-(hexylisocyanat) und nach Fällung des Polymers in Methanol im Zentrifugat: Hexylisocyanat-Trimer 107 und <i>N</i> -Hexylcarbaminsäuremethylester 108 ..	47
Schema 4-3:	Untersuchungen zur Basenstabilität von Poly-(hexylisocyanat) 54	58
Schema 5-1:	Beispiele zur Einführung und Abspaltung von Boran als Schutzgruppe für Phosphane	62
Schema 5-2:	Deboranierung und Komplexierung von Phosphan-Boranen. Met.: Metallverbindung; Met(Ox), Met(Red.): Metall in höherer bzw. niedrigerer Oxidationsstufe.	64
Schema 5-3:	Synthese des Isocyanat-Monomers 124 mittels Curtius-Umlagerung.	65
Schema 5-4:	Synthese der Isocyanat-Monomere 124 und 115 durch Phosgenolyse des Amins 128	66
Schema 5-5:	Synthese des „sergeants“ DMHIC 16	68
Schema 5-6:	Methanol-lösliche Nebenprodukte der Copolymerisation von DMHIC 16 und 124 : Trimere 136-135 und Methylcarbamate 139 und 140 (se: „sergeant“, so: „soldier“).	71
Schema 5-7:	Trimerisierung des Copolymers 134 durch basischen Abbau.	72
Schema 5-8:	Relative Mengen der aus Copolymeren erhaltenen Trimere bei statistischer Verteilung der Monomere im Polymer (x, y: Molenbrüche der Monomere im Copolymer).	75
Schema 5-9:	Deboranierung des Copolymers 134i mit DABCO 109	79
Schema 5-10:	Asymmetrische Heck-Reaktion mit dem Copolymer 141i als Ligand. P: Pd = 2.3:1, 67:66:75 = 1:3:2 (mk505).....	82
Schema 5-11:	Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von <i>N</i> -Acetamidozimtsäure 80 mit dem (DMHIC)-(2DPEIC)-Copolymer 141i als Ligand. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses durch Vergleich des spezifischen Drehwerts mit Literaturangaben. ^[19]	84
Schema 5-12:	Synthesewege zu den Isocyanat-Monomeren 147 und 116	85
Schema 5-13:	Synthese des Copolymers 148a aus 3DPPIC 116 und DMHIC 16 mit Methode P3 (mk552).....	87
Schema 5-14:	Entstehung der Methylcarbamate 139 und 150 aus nicht polymerisierten Monomeren im Zentrifugat.	89
Schema 5-15:	Vermuteter intramolekularer Boranaustausch zwischen dem anionischen Kettenende und einer Phosphan-Boran-Monomereinheit während der Polymerisation.....	89
Schema 5-16:	Trimerisierung der Copolymere 149 durch basischen Abbau.....	91
Schema 5-17:	NMR-Versuch der <i>in situ</i> Deboranierung und Komplexierung des Copolymers 149d mit Palladium, vermutete Struktur des polymeren Komplexes.	97
Schema 5-18:	Deboranierung der Copolymere 149 zu den Phosphan-substituierten Copolymeren 148	98
Schema 5-19:	Synthese und vermutete Struktur des unlöslichen polymeren Rhodium-Komplexes 154a mit Chlorid als koordinierendem Anion (mk556).	101
Schema 5-20:	Synthese und vermutete Struktur des löslichen polymeren Rhodium-Komplexes 155a mit Trifluormethansulfonat als nichtkoordinierendem Anion (mk564).	101
Schema 5-21:	Derivatisierung des Katalyseprodukts <i>N</i> -Acetylphenylalanin 81 zum Methylester 93 zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses.....	104

Schema 5-22:	Versuch der asymmetrischen Hydrierung von <i>N</i> -Acetamidozimtsäure 80 mit einem aus dem boranierten Polymer 149d <i>in situ</i> erzeugten Rhodium-Katalysator (mk513).	106
Schema 6-1:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 mit einer neuentwickelten Polymerisationsmethode.	108
Schema 6-2:	Synthese und Polymerisation des neuartigen Phosphan-funktionalisierten „soldier“-Monomers 2DPBEIC 124 mit dem „sergeant“ DMHIC 16	109
Schema 6-3:	Einsatz des (2DPEIC)-(DMHIC)-Copolymers 141i als Ligand in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von α - <i>N</i> -Acetamidozimtsäure 80	110
Schema 6-4:	Synthese und Polymerisation des neuartigen Phosphan-funktionalisierten „soldier“-Monomers 3DPBPIC 147 mit dem „sergeant“ DMHIC 16	110
Schema 6-5:	Einsatz des (DMHIC)-(3DPPIIC)-Copolymers 149g als Ligand in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von α - <i>N</i> -Acetamidozimtsäure 80	111
Schema 6-6:	Neue „sergeants“ aus Alanin 156	112
Schema 6-7:	Vorschlag eines neuen „soldier“-Monomertyps mit flexibler Biphenyleinheit und Alkylresten zur Löslichkeitsvermittlung, mögliche Retrosynthese. ...	113

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 4-1:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P1} a-c : Polymerisation von Hexylisocyanat 59 mit der „klassischen“ Methode P1 in DMF. ^[a]	44
Tabelle 4-2:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P2} a-j : Polymerisation von Hexylisocyanat mit Tetrabutylammoniumcyanid, Methode P2 . ^[a]	49
Tabelle 4-3:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P3} a-c : Polymerisation von Hexylisocyanat mit Natriumcyanid, Methode P3 . ^[a]	51
Tabelle 4-4:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P4} a-h : Polymerisation von Hexylisocyanat mit Natriumcyanid in Gegenwart von NaBPh ₄ , Methode P4 . ^[a]	52
Tabelle 4-5:	Vergleich der aus GPC-Messungen und aus ¹³ C-NMR-Spektren gewonnenen Kettenlängen von Poly-(hexylisocyanat) 54	57
Tabelle 5-1:	Testversuche zur Stabilität von Phosphan-Boranen und Phosphanen.	62
Tabelle 5-2:	Polymerisation von DMHIC 16 und 2DPBEIC 124 mit der „klassischen“ Methode P1 . ^[a]	68
Tabelle 5-3:	(DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere 134d-i durch Copolymerisation von DMHIC 16 und 2DPBEIC 124 mit den Methoden P3 und P4 . ^[a]	69
Tabelle 5-4:	Vorversuche zur asymmetrischen Heck-Reaktion: Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran 66 mit Palladium-Katalysatoren aus niedermolekularen Liganden.	81
Tabelle 5-5:	Vorversuche zur Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung. ^[a]	83
Tabelle 5-6:	Copolymerisation von DMHIC 16 und 3DPBPIC 147 . ^[a]	88
Tabelle 5-7:	Deboranierungsexperimente mit Triphenylphosphan-Boran in Gegenwart von HCl.	99
Tabelle 5-8:	Synthese der (DMHIC)-(3DPPIIC)-Copolymere 148 durch Deboranierung der Copolymere 149 . ^[a]	100

Tabelle 5-9:	Asymmetrische Heck-Reaktion: Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran 66 mit Palladium-Katalysatoren aus polymeren Liganden. ^[a]	103
Tabelle 5-10:	Asymmetrische Hydrierung von <i>N</i> -Acetamidozimtsäure 80 mit Rhodium-Komplexen aus den (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymeren 148 . ^[a]	107
Tabelle 7-1:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P1} a-c nach AAV P1.....	152
Tabelle 7-2:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P2} a-j nach AAV P2.....	153
Tabelle 7-3:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P3} a-c nach AAV P3.....	154
Tabelle 7-4:	Synthese von Poly-(hexylisocyanat) 54 ^{P4} a-h nach AAV P4.	155
Tabelle 7-5:	NMR-Versuche zur Basenstabilität von Poly-(hexylisocyanat) 54	158
Tabelle 7-6:	Asymmetrische Heck-Reaktion mit niedermolekularen Liganden, Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran 66 . ^[a]	190
Tabelle 7-7:	Asymmetrische Heck-Reaktion mit polymeren Liganden, Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran 66 . ^[a]	190
Tabelle 7-8:	Rhodium-katalysierte Hydrierung von 80 mit polymeren Liganden nach AAV 10.	195

Verzeichnis der Gleichungen

Gleichung 2-1:	Aus dem Ising-Modell abgeleitete Abhängigkeit der optischen Aktivität von polymerspezifischen Parametern für den Grenzfall kurzer Polymerketten.24	
Gleichung 2-2	Aus dem Ising-Modell abgeleitete Abhängigkeit der optischen Aktivität von polymerspezifischen Parametern für den Grenzfall langer Polymerketten.24	
Gleichung 4-1:	Bestimmung der Kettenlänge N der Polymere (M_n : Zahlenmittel der Molmasse aus GPC-Messungen, M^{ME} : Molmasse einer Monomereinheit).45	
Gleichung 4-2:	Bestimmung der T_1 -Zeit aus den Signalintensitäten bei unterschiedlichen τ -Zeiten.	55
Gleichung 4-3:	Bestimmung der Kettenlänge N^{13C} von mit $Na^{13}CN$ -initiierten Polyisocyanaten aus dem Verhältnis der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie gewonnen Intensitäten der Kerne C^7 und C^8	56
Gleichung 5-1:	Berechnung der durchschnittlichen molaren Masse einer Monomereinheit, M^{OME} , in Copolymeren des „sergeants and soldiers“-Typs. x, y : Molenbrüche der „sergeants“ bzw. „soldiers“ im Copolymer; M^{Se} : Molmasse des „sergeants“; M^{So} : Molmasse des „soldiers“.....	76
Gleichung 5-2:	Bestimmung der Kettenlänge N^{GPC} von Copolymeren (M_n : Zahlenmittel der Molmasse aus GPC-Messungen, M^{OME} : durchschnittliche molare Masse einer Monomereinheit).	76
Gleichung 5-3:	Berechnung der relativen molaren Masse einer Donoratomeinheit im Copolymer, M^{relDE} , für partiell deboranierte Phosphan-Copolymere; x, y^P, y^{PB} : Molenbrüche der „sergeants“, Phosphan- bzw. Phosphan-Boran-funktionalisierten „soldiers“ im Copolymer; $M^{Se}, M^{SoP}, M^{SoPB}$ Molmassen der „sergeants“, Phosphan- bzw. Phosphan-Boran-funktionalisierten „soldiers“.....	80
Gleichung 5-4:	Berechnung der relativen molaren Masse einer Donoratomeinheit im Copolymer, M^{relDE} . x, y : Molenbrüche der „sergeants“ bzw. donoratomtragenden „soldiers“ im Copolymer; M^{Se} : Molmasse des „sergeants“; M^{So} : Molmasse des „soldiers“.....	80
Gleichung 5-5:	Definition der relativen molaren Drehung von Copolymeren.....	94

Abkürzungen und Akronyme

2DPBEIC	2-(Diphenylphosphanyl-boran)ethylisocyanat
2DPEIC	2-(Diphenylphosphanyl)ethylisocyanat
2ΔG _h	Energieunterschied pro Monomereinheit für unterschiedliche Helix-gängigkeiten
3DPBPIC	3-(Diphenylphosphanyl-boran)propylisocyanat
3DPPIC	3-(Diphenylphosphanyl)propylisocyanat
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
AcOH	Essigsäure
ber.	berechnet
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl
BOC	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
(BOC) ₂ O	Pyrokohlensäuredi- <i>tert</i> -butylester
br.	breit
CD	Circulardichroismus
COD	1,5-Cyclooctadien
d	Dublett
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
DMEA	<i>N,N</i> -Dimethylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMHIC	(<i>R</i>)-2,6-Dimethylheptylisocyanat
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphanyl)-ethan
E	Diethylether
EA	Elementaranalyse
EE	Essigsäureethylester
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq	Äquivalente
ESI	Elektrospray-Ionisation
EtOH	Ethanol
FD	Felddesorptions-Ionisation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt

HIC	<i>n</i> -Hexylisocyanat
IR	Infrarot-Spektroskopie
m	Multipllett
MeOH	Methanol
mk#	Laborjournaleintrag (mk-tk#: Hauptvertiefung Thomas Kloss)
M ^{OME}	durchschnittliches Molekulargewicht einer Monomereinheit im Polymer
M ^{relDE}	relatives Molekulargewicht einer Donoratomeinheit im Copolymer
MS	Massenspektrometrie
<i>N</i>	Polymerisationsgrad
n.b.	nicht bestimmt
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i> (Kernmagnetische Resonanz)
Norphos	<i>trans</i> -2,3-Bis(diphenylphosphanyl)bicyclo[2.2.1]hept-5-en
NorphosO	<i>trans</i> -2,3-Bis(diphenylphosphanyloxid)bicyclo[2.2.1]hept-5-en
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
prim.	primär
q	Quartett
<i>rac</i>	racemisch
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
sek.	sekundär
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TBACN	Tetrabutylammoniumcyanid
tert.	tertiär
Tf	Trifluomethansulfonyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Zers.	Zersetzung
ΔG _r	Energieüberschuß des Wendepunkts gegenüber der Helixkonformation

1 Einleitung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Klasse von asymmetrischen Katalysatoren entwickelt: Übergangsmetallkomplexe mit Phosphan-funktionalisierten helical-chiralen Polyisocyanaten als Liganden. Motivation für diese Arbeit waren Fragestellungen zu Grundlagen der Chiralität und der Induktion von Asymmetrie in katalytischen Reaktionen sowie zu Aspekten der Anwendung.

1.1 Motivation

Asymmetrische Katalyse wird definiert als die Synthese chiraler Substanzen, bei der mit Hilfe eines Katalysators eines der beiden Enantiomere des Produkts bevorzugt hergestellt wird. Sie ist heutzutage ein wichtiges Gebiet der chemischen Forschung und von wachsender Bedeutung in der Industrie.^[1, 2]

Dies resultiert besonders aus der Tatsache, daß Chiralität und Leben eng miteinander verknüpft sind: Die molekularen Grundbausteine des Lebens und viele für biologische Organismen wichtige Moleküle sind chiral und kommen nur in einer enantiomeren Form vor - von wenigen Ausnahmen abgesehen. Aminosäuren kommen beispielsweise in der L-Form vor und Zucker in der D-Form. Diese Homochiralität äußert sich auch in der makroskopischen Welt, wenngleich der Zusammenhang noch nicht klar ist. So kommen zum Beispiel Weinbergschnecken fast ausschließlich mit Schneckenhäusern in der rechtsdrehenden Form vor, mit einem Verhältnis von 20000:1 gegenüber linksdrehenden.^[3]

Für die Entstehung dieser Homochiralität auf der Erde gibt es einige Theorien und auch Experimente, die diese stützen.^[4-6] Auch wenn noch keine Einigkeit über den erdgeschichtlichen Ablauf dieses Prozesses herrscht, so doch darüber, daß es nach einer Phase der Enantiomerenanreicherung zusätzlich Mechanismen der Chiralitätsverstärkung gegeben haben muß. Die anfänglich wohl eher kleinen Enantiomerenüberschüsse müssen in der frühen Erdgeschichte rasch bis zur heute beobachteten Homochiralität verstärkt worden sein.

Im Zusammenhang mit dieser Verstärkung werden oft Mechanismen genannt, die über Aggregate oder Polymere aus chiralen Monomeren verlaufen. So konnte für Aminosäuren gezeigt werden, daß durch Kristallisation^[7] oder wiederholte Oligomerisierung und Hydrolyse der Oligomere^[6] eine Enantiomerenanreicherung

erreicht werden kann. In wäßrigen Lösungen wurden erstaunlich selektive Inkorporationen biologisch relevanter Moleküle in Serin-Cluster nachgewiesen.^[8]

Bei einer gänzlich anderen Substanzklasse, den helicalen Polyisocyanaten, sind besonders bemerkenswerte Phänomene der Chiralitätsverstärkung bekannt: ein Polymer aus chiralen Monomeren, die nur schwach enantiomerenangereichert sind, zeigt eine hohe optische Aktivität, die von den in einer kleinen Mehrheit vorliegenden Monomeren bestimmt wird.^[9] Diese optische Aktivität resultiert aus der chiralen Struktur der Polymerkette: eine Helix mit einsinnigem Drehsinn. Schon ein Enantiomerenüberschuß in den Monomeren von 12% - in der Größenordnung der für die Erdentstehung diskutierten Anreicherungsphase^[4] - reicht aus, um im Polymer den entgegengesetzten Einfluß der anderen Enantiomere überzukompensieren. Auch wenn Polyisocyanate nicht in der Natur vorkommen, so wird doch diskutiert, ob es nicht ähnliche, natürliche Prozesse gegeben haben könnte, die gleichermaßen zu chiralen Makromolekülen geführt haben. Diese Polymere könnten dann ihrerseits die Bildung von neuen, enantiomerenreinen Molekülen katalysiert haben.^[4] Helicale Makromoleküle kommen in allen Lebewesen vor: Stärke, Peptide als α -Helix und die DNA als Doppelhelix. Letztere nehmen tatsächlich Einfluß auf die Bildung neuer Moleküle: Peptide in Enzymen oder „Biokatalysatoren“ und die DNA in ihrer Selbstreplikation. An dieser Stelle knüpft die vorliegende Arbeit an, indem versucht werden soll, die besonderen chiralitätsverstärkenden Eigenschaften der Polyisocyanate für die asymmetrische Katalyse zu nutzen.

Die Homochiralität der Natur führt zu dem Phänomen, daß biologische Organismen auf die zwei Enantiomere einer Substanz meistens unterschiedlich reagieren. Das liegt daran, daß die Wechselwirkungen der individuellen Enantiomere mit den Rezeptoren, die aus homochiralen Bausteinen aufgebaut sind, unterschiedlich sind. Ein harmloses Beispiele dafür ist Carvon **1**, dessen *R*-Enantiomer nach Minze riecht, das *S*-Enantiomer hingegen nach Kümmel (Abbildung 1-1).

Ein Beispiel mit dramatischen Folgen ist Thalidomid **2**, das unter dem Handelsnamen Contergan als Racemat auf den Markt kam. Das *R*-Enantiomer wirkt als Schlafmittel, das *S*-Enantiomer verursacht Mißbildungen im Fötus (Abbildung 1-1).^[3]

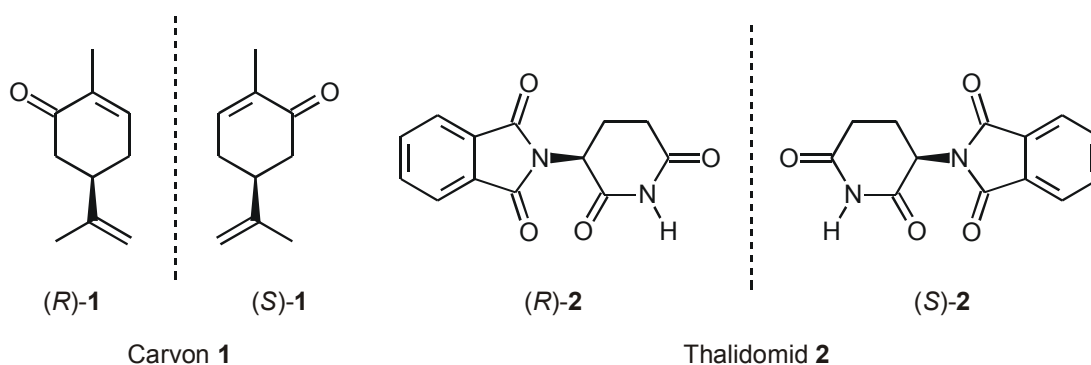


Abbildung 1-1: Bild und Spiegelbild: Die Enantiomere von Carvon **1** und Thalidomid **2**.

Um solche Fälle in Zukunft zu vermeiden, erfolgt die Neuzulassung für chirale Medikamenten nur noch, wenn die physiologischen Wirkungen beider Enantiomere geprüft sind. Nicht zuletzt aus diesem Grund ist es wichtig, Methoden zur Herstellung enantiomerenreiner chiraler Verbindungen zu entwickeln. Der Katalyse wird dabei besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da sie es ermöglicht, mit einer sehr kleinen Menge eines Katalysators gezielt große Mengen einer enantiomerenreinen Verbindung zu synthetisieren. Obwohl es seit der Entdeckung der ersten asymmetrischen Katalysatoren zu zahlreichen neuen Entwicklungen auf diesem Gebiet kam, ist immer noch großer Forschungsbedarf gegeben. So gibt es für viele bekannte Synthesen chiraler Substanzen noch immer keine zufriedenstellende katalytische Variante, und selbst erfolgreiche Systeme versagen oft bei Variation der Substrate. Derzeit existiert noch keine verlässliche Methode, die Aktivität und Selektivität eines Katalysators theoretisch vorherzusagen und es gibt nur wenige Prinzipien, die auch nur qualitative Vorhersagen ermöglichen.^[10-12]

Daher ist es immer noch Aufgabe der präparativen Chemie, an der Variation und Optimierung bekannter Systeme und an der Synthese neuer Katalysatoren zu arbeiten. Asymmetrische Katalysatoren müssen selbst chirale Verbindungen sein um Asymmetrie in den Produkten zu induzieren. Im Falle von rein organischen Molekülen spricht man von Organokatalyse, sie ist trotz einer steigenden Anzahl von Berichten in der jüngeren Zeit noch von untergeordneter Bedeutung für die breite Anwendung.^[13, 14]

Weitaus etablierter und häufiger ist die Katalyse mit Metallkomplexen aus chiralen organischen Liganden. Beispiele sind die Phosphanliganden **3** bis **6** (Abbildung 1-2), diese Substanzklasse bildet auch den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit, da sie als Ligand in sehr vielen verschiedenen Katalysen eingesetzt werden kann.^[2, 15-17]

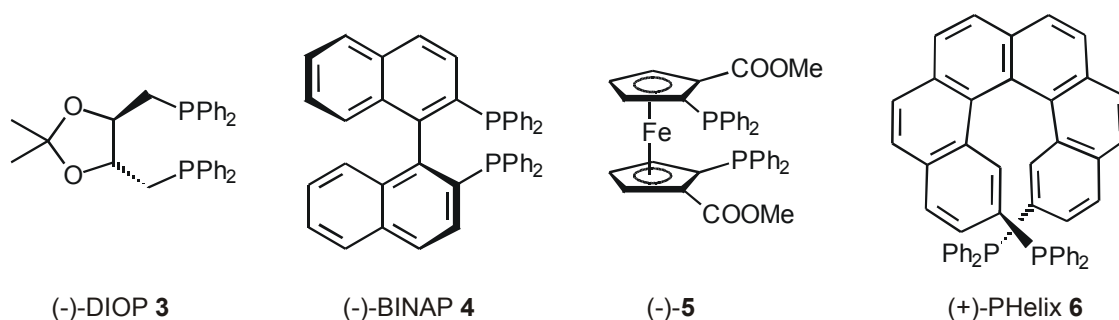


Abbildung 1-2: Beispiele chiraler Phosphanliganden für die asymmetrische Katalyse mit Metallkomplexen: (-)-DIOP **3**,^[18] (-)-(*P*)-BINAP **4**,^[19] (-)-(*S*)-(*S*)-1,1'-Bis(diphenylphosphano)-2,2'-bis(methoxycarbonyl)ferrocen **5**,^[20] (+)-(*P*)-PHelix **6**.^[21]

Die gezeigten Liganden besitzen alle unterschiedliche Chiralitätselemente, **3** besitzt Zentrochiralität, **4** ist axial chiral, **5** planar chiral und **6** helical chiral. Während es zahlreiche Liganden aus den ersten drei Klassen gibt, ist **6** einer der wenigen mit rein helicaler Chiralität. Auch hier ist ein Anknüpfungspunkt der vorliegenden Arbeit, die Verwendung dieses stereogenen Elements für chirale Liganden näher zu untersuchen.

Der zeitliche und finanzielle Aufwand, chirale Katalysatoren zu entwickeln und herzustellen, wird durch die Wertschöpfung gerechtfertigt, die man mit der Synthese relativ großer Mengen chiraler Produkte erreicht. Eine Wiedergewinnung des Katalysators ist dennoch zusätzlich wünschenswert, zumal er per definitionem aus der katalysierten Reaktion unverändert hervorgeht und daher erneut eingesetzt werden könnte. In dieser Hinsicht ist die heterogene Katalyse vorteilhaft, bei der festphasengebundene Katalysatoren verwendet werden, die durch einfache Verfahren wie Filtration vom Reaktionsgemisch abgetrennt werden können. Allerdings ist die Struktur des Katalysators sehr viel schwieriger zu analysieren und damit ist eine rationale Optimierung kaum möglich. Ein Ansatz zur Verbesserung ist die Methode, Katalysatormoleküle bekannter Struktur an eine feste Phase zu binden und in heterogenen Reaktionen einzusetzen. Nachteile dieses Ansatzes sind die häufig auftretende Verringerung von Reaktivität und Selektivität, verglichen mit der ungebundenen Spezies. Die Abschwächung der Reaktivität kann mit der verminderten Reaktionsgeschwindigkeit bei Reaktionen an Phasengrenzen erklärt werden. Für die verringerten Selektivitäten wird die veränderte Mikroumgebung um die aktiven Zentren verantwortlich gemacht, die im Polymer entsprechend schwer zu analysieren und vorherzusagen ist.

Ein zunehmend gebräuchlicher Ansatz, diese Probleme zumindest teilweise zu lösen, ist die Verwendung löslicher Polymere als Trägermaterial für Katalysatoren. Damit vereint man Vorteile der homogenen und der heterogenen Katalyse: die schnellere Reaktion in Lösung und die leichte Abtrennbarkeit von Polymeren durch Ultrafiltration oder Ausfällung. Hinsichtlich der Struktur kann man zwei Klassen unterscheiden: „random coil“-Polymere mit undefinierter, in Lösung flexibler Konformation (Abbildung 1-3, Typ **a** und **b**) und stereoreguläre Polymere mit definierter, zum Beispiel helicaler Konformation (Typ **c** und **d**).

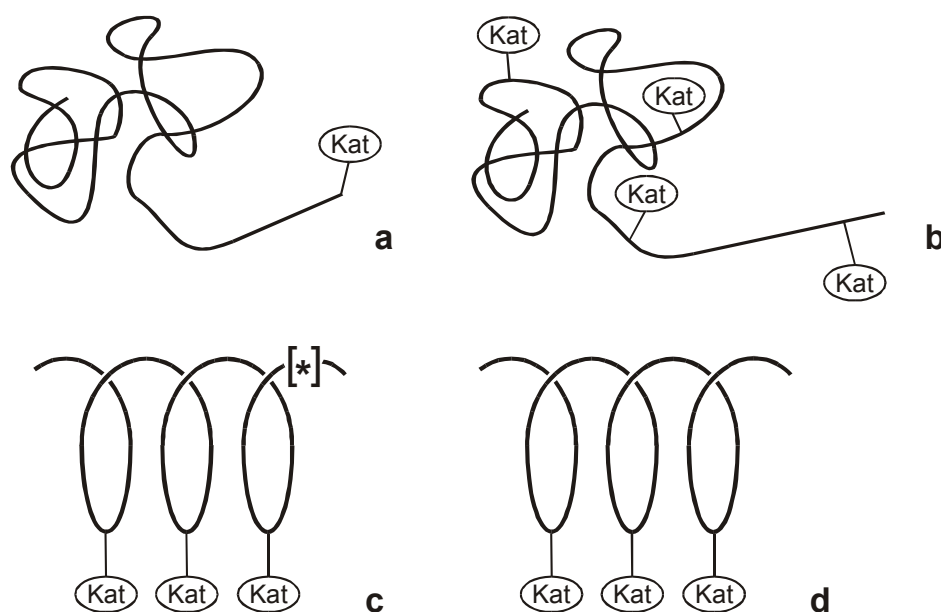


Abbildung 1-3: Klassen löslicher polymerer Katalysatoren: **a** „random coil, single site“; **b** „random coil, multiple site“; **c** stereoregulär aus chiralen Bausteinen, „multiple site“; **d** stereoregulär aus achiralen Bausteinen, „multiple site“ (Kat: katalytisch aktives Zentrum).

Zusätzlich kann man hinsichtlich des Belegungsgrads mit katalytisch aktiven Zentren zwischen „single site“ (Typ **a**, ein aktives Zentrum pro Polymerkette) und „multiple site“ Katalysatoren (Typ **b**, **c**, **d**: mehrere aktive Stellen pro Polymerkette) unterscheiden. Im Falle von stereoregulären Polymeren gibt es solche aus chiralen Monomeren (Typ **c**) und solche aus achiralen Monomeren, deren Chiralität einzig aus der helicalen Polymerkette resultiert (Typ **d**).

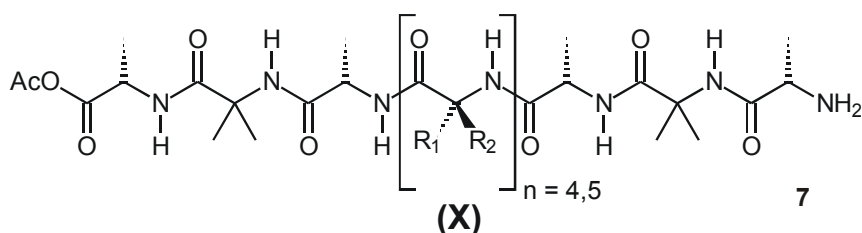
Der am häufigsten verwendete Ansatz ist die Immobilisierung eines bekannten Katalysators an ein Polymer mit „random coil“ Struktur (Typ **a** oder **b**). In diesem Fall bleibt das Problem der uneinheitlichen Mikroumgebung um die aktiven Zentren bestehen. Im Vergleich zum analogen niedermolekularen Katalysator werden Reaktivität und Selektivität unvorhersehbar verändert, wie zahlreiche Beispiele

belegen.^[22] Ein zusätzlicher Nachteil der Katalysatoren von Typ **a** ist die geringe Belegungsdichte, die den Einsatz vergleichsweise großer Substanzmengen erfordert.

Die Verwendung stereoregulärer Polymere mit chiraler Hauptkettenstruktur für die Katalyse ist selten.^[23] Julia, Colonna et al. verwendeten Peptide als Katalysatoren für die Epoxidierung von Olefinen mit Wasserstoffperoxid.^[24] Bei Verwendung von Oligo-Alaninen konnten sie eine Zunahme der Enantioselektivität mit steigender Kettenlänge feststellen, die bemerkenswert gut mit der zunehmenden Stabilität der peptidischen α -Helix korrelierte. Auch wenn der Mechanismus dieser Reaktion noch nicht aufgeklärt ist, sind die Befunde doch ein Hinweis auf eine asymmetrische Induktion der stereoregulären helicalen Polymerstruktur auf die Produktbildung.

Im Arbeitskreis Reggelin entstand die Idee, gezielt stereoreguläre helicale Polymere für die Katalyse zu verwenden, um diesen Effekt besser untersuchen zu können und ein rationales Design löslicher polymerer Katalysatoren zu ermöglichen.^[25]

Gilbertson et al. unternahmen bereits einen Versuch, die helicale Struktur von Peptiden gezielt für die asymmetrische Induktion zu nutzen. Sie synthetisierten 63 verschiedene Oligopeptide, die in zwei variablen Positionen eine Phosphangruppe in der Seitenkette trugen (Abbildung 1-4).^[26] Die so erhaltenen Diphosphane **7** mit α -Helix-Rückgrat wurden als Rhodium(I)-Komplexe in der asymmetrischen Hydrierung eingesetzt, allerdings alle mit nur mäßigen Selektivitäten von maximal 18.3% *ee*.



mit X aus {Ala, Aib, Phe, Val, His oder Ile}
und genau zwei Pps, zwei Cps oder Pps und Cps

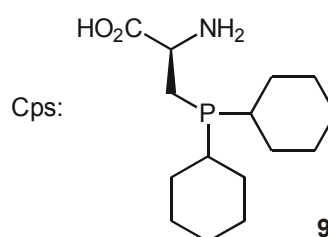
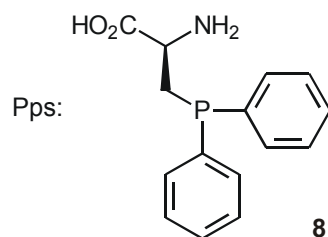
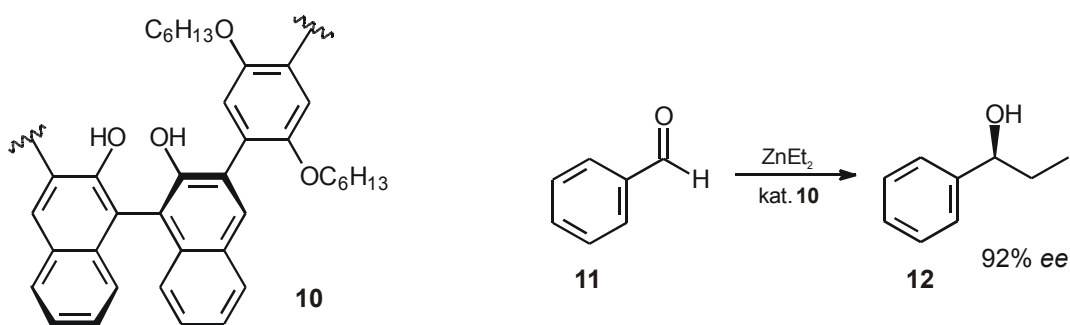


Abbildung 1-4: Phosphan-substituierte Oligopeptide **7** von Gilbertson et al.^[26] X: Aminosäureeinheit (Ala: Alanin; Aib: α -Amino-isobuttersäure; Phe: Phenylalanin; Val: Valin; His: Histidin; Ile: Iso-leucin).

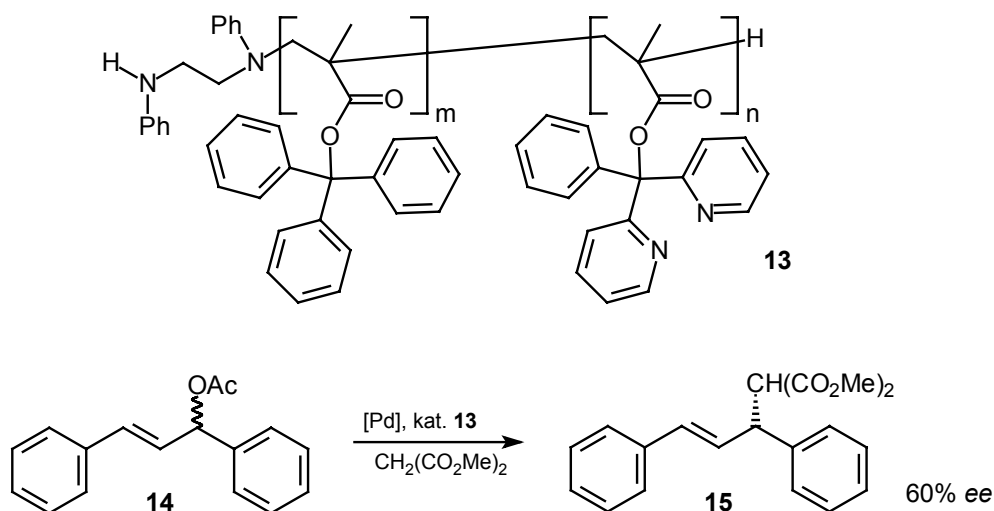
Im Vergleich zu den oben besprochenen Experimenten von Julia und Colonna fällt auf, daß eine Korrelation der Selektivitäten mit der Struktur des Polymers nicht möglich ist, da Gilbertson zusätzlich zu den zwei Phosphan-Aminosäuren **8** und **9** acht bzw. neun weitere Aminosäuren in unterschiedlichen Positionen verwendete. Es ist daher nicht möglich zu entscheiden, ob die asymmetrische Induktion auf die Zentrochiralität der einzelnen Bausteine, die Primärstruktur oder die Sekundärstruktur der Peptide zurückzuführen ist, und ob es zu einer gegenseitigen Verstärkung oder Abschwächung kommt.

Pu synthetisierte wesentlich einheitlichere stereoreguläre Poly-Binaphthole wie **10**, die er als Katalysator in der Addition von Diethylzink an Aldehyde wie **11** einsetzte (Schema 1-1). Mit diesem Liganden erzielte er Selektivitäten von bis zu 92% *ee*, die nur wenig unter denen lagen, die er mit analogen niedermolekularen Modellverbindungen erreichte.^[23] Um den Einfluß der Polymer-Überstruktur zu quantifizieren ist aber auch dieses System nicht geeignet. Da sowohl jede Monomereinheit als auch die Überstruktur chiral ist kann zwischen ihrer jeweiligen Induktion in katalytischen Reaktionen nicht unterschieden werden.



Schema 1-1: Ausschnitt aus einem Poly-Binaphthol **10** nach Pu und Verwendung als chiraler Ligand in der Addition von Diethylzink an Benzaldehyd **11**.

Die einzigen Beispiele für die Verwendung von stereoregulären Polymeren ohne Chiralitätselemente außer der helicalen Struktur der Hauptkette als Liganden sind die im Arbeitskreis Reggelin entwickelten Polymethacrylate (Schema 1-2).^[27-29] Durch gangselektive Polymerisation von Methacrylsäureestern werden Polymere wie **13** erhalten, deren einsinnig helicale Struktur erhalten bleibt, da die sterisch überfrachteten Seitengruppen eine rasche Konformationsänderung der Hauptkette verhindern. Mit **13** als Ligand wurde in Palladium-katalysierten allylischen Substitutionen ein *ee* von bis zu 60% erhalten.^[29]



Schema 1-2: Ein sterisch überfrachtetes Polymethacrylat als helical-chiraler Ligand ohne zusätzliche stereogene Elemente; Einsatz in der Palladium-katalysierten allylischen Substitution.

Der Nachteil dieser Systeme ist die nur kinetisch stabilisierte Helix der Polymethacrylate; in Lösung wird bei vielen Polymeren wie **13** eine langsame Desintegration der helicalen Struktur beobachtet. Da keinerlei zusätzliche stereogene Elemente im Polymer

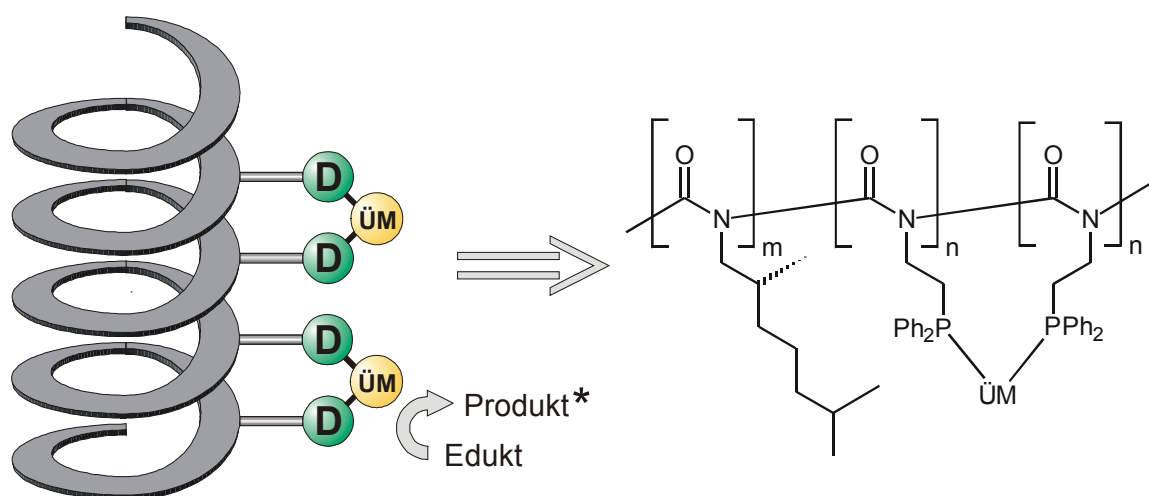
enthalten sind, die eine Bevorzugung einer bestimmten helicalen Konformation bewirken könnten, ist dieser Prozeß irreversibel.

1.2 Zielsetzung

An diesen Überlegungen knüpfte die vorliegende Arbeit an: Es sollten Polyisocyanate auf ihre Eignung als helical-chirale „multiple-site“-Katalysatoren untersucht werden.

Durch die bekannten kooperativen Effekte der Polyisocyanate sollte es möglich sein, aus kleinen Mengen chiraler Monomere und großen Mengen achiraler Donoratom-substituierter Monomere einsinnig helicale polymere Liganden zu erhalten, deren asymmetrische Induktion maßgeblich aus der helicalen Überstruktur des Polymers resultiert. Der Vorteil dieser Copolymere ist die thermodynamisch stabile Helix, die im Gegensatz zu der Struktur der Polymethacrylate in Lösung bestehen bleibt.

Als Donoratom wurde Phosphor in der Form von Phosphanen gewählt, die als Liganden in zahlreichen Katalysen einsetzbar sind (Schema 1-3).



Schema 1-3: Schematische Darstellung der erforschten Katalysatorklasse und ein Beispiel für die Realisierung durch ein Phosphan-funktionalisiertes Polyisocyanat (D: Donoratom; ÜM: Übergangsmetall).

Die Verwendung von Polyisocyanaten in der Katalyse wurde noch nie beschrieben, die Arbeit auf diesem Gebiet bedeutete also eine große Herausforderung. Die benötigten Donoratom-substituierten Monomere sollten neu entwickelt und charakterisiert werden, ebenso ihre Polymerisation und ihre Unterstützung der kooperativen Effekte im Polymer. Aus den so gewonnenen helicalen Liganden sollten dann Komplexe mit

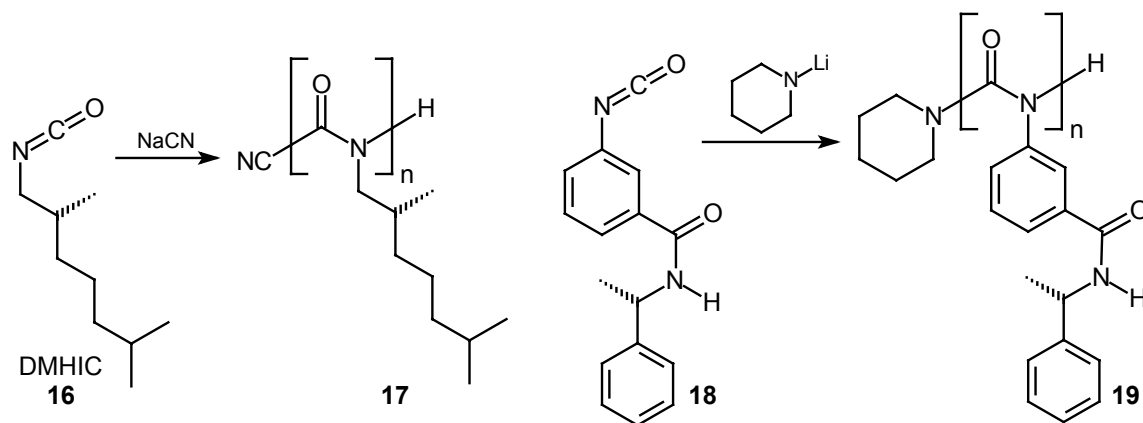
Übergangsmetallen hergestellt und in ausgewählten Reaktionen auf ihre Eignung als asymmetrische Katalysatoren überprüft werden.

Diese Arbeit wurde parallel zu der Dissertation von Dipl. chem. Sebastian Dörr angefertigt, deren Schwerpunkt auf Poly-Arylisocyanate mit Hydroxylgruppen ausgerichtet wurde.^[30]

2 Stand der Forschung

2.1 Polyisocyanate

Polyisocyanate, auch Nylon-1 genannt, besitzen eine Polyamidstruktur und werden wie **17** oder **19** hauptsächlich durch anionische Polymerisation von Isocyanaten gewonnen (Schema 2-1).



Schema 2-1: Beispiele für ein Poly-(Alkylisocyanat) **17** und ein Poly-(Arylisocyanat) **19** (DMHIC: (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat).

Ihre helicale Struktur ist in zahlreichen Arbeiten untersucht worden, ebenso wie ihre Synthese und chemischen Eigenschaften. Polyisocyanate bilden flüssigkristalline Phasen in konzentrierten Lösungen und in Blockcopolymeren oder Mischungen mit anderen Polymeren, allerdings ist ihre Anwendung begrenzt.^[31] Beispiele für den Einsatz in Katalysen sind nicht bekannt.

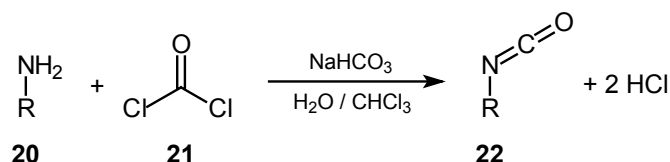
Die wichtigsten Aspekte dieser Polymerklasse hinsichtlich ihrer Verwendung in dieser Arbeit als helicale Liganden werden im Folgenden besprochen, für weitergehende Informationen sei auf ausgewählte Übersichtsartikel verwiesen.^[31-33]

2.1.1 Synthese von Isocyanaten

Für die Synthese von organischen Isocyanaten sind viele Methoden entwickelt worden,^[34] die gebräuchlichsten beinhalten die Umwandlung einer funktionellen Gruppe, besonders von Carbonsäurederivaten oder Aminen. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Reaktionen werden im Folgenden besprochen.

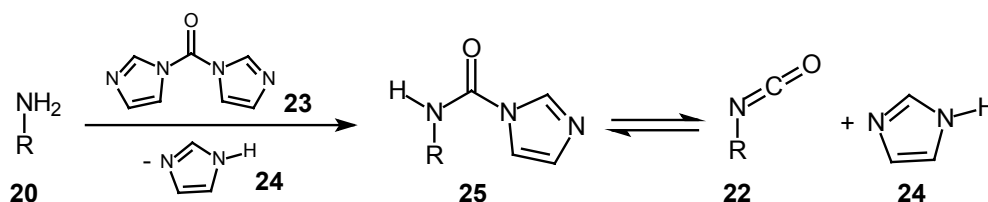
Isocyanate aus Aminen

Die wohl einfachste und schnellste Synthese von Isocyanaten **22** ist die Umsetzung von Aminen **20** mit Phosgen **21** (Schema 2-2). Der Nachteil dieser Reaktion ist die Gefährlichkeit des gasförmigen Phosgens, durch die Verfügbarkeit von Phosgen-Lösungen ist diese Reaktion im Labor dennoch gut durchführbar. Der als einziges Nebenprodukt entstehende Chlorwasserstoff wird bei Durchführung im Zweiphasensystem in der wässrigen Phase abgefangen.^[35]



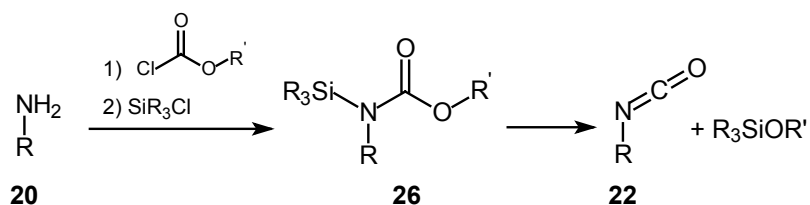
Schema 2-2: Synthese von Isocyanaten **22** durch Phosgenierung von Aminen **20**.

Es gibt Varianten dieser Reaktion, die Phosgenderivate wie *N,N'*-Carbonyldiimidazol **23** verwenden (Schema 2-3).^[36] Dieses weniger reaktive Reagenz bildet die Isocyanate und als Nebenprodukt Imidazol **24** in einem Gleichgewicht über den gemischten Harnstoff **25**, und ist daher nur für leichtflüchtige Produkte geeignet, die aus der Reaktionsmischung herausdestilliert werden können.



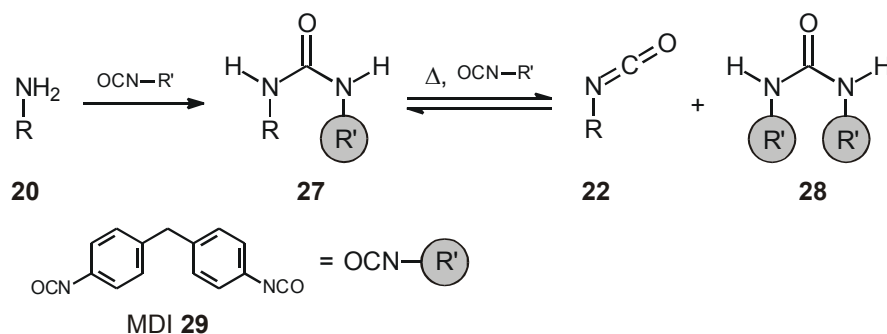
Schema 2-3: Synthese von Isocyanaten mit *N,N'*-Carbonyldiimidazol **23**.

Auch aus *N*-Silyl-Carbamaten **26** lassen sich durch Eliminierung Isocyanate herstellen (Schema 2-4). Die Reaktion verläuft besonders gut mit mehrfach chlorierten Siliciumverbindungen und elektronenziehenden oder kleinen Gruppen R' am Carbamat-Sauerstoff.^[37] Die Isolation der Isocyanate kann durch Destillation erfolgen.^[38]



Schema 2-4: Synthese von Isocyanaten durch Fragmentierung von Silyl-Carbamaten.

Eine ebenfalls für relativ niedrigsiedende Isocyanate geeignete Methode ist die Umsetzung des Amins **20** mit einer Schmelze eines hochsiedenden Isocyanats wie 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat) **29** (MDI) (Schema 2-5).^[39] Bei hohen Temperaturen kann über die Harnstoffe **27** und **28** ein Gleichgewicht zwischen den Isocyanaten **22** und **29** eingestellt werden, das man durch destillative Entfernung des niedriger siedenden in Richtung des gewünschten Produkts **22** verschieben kann.

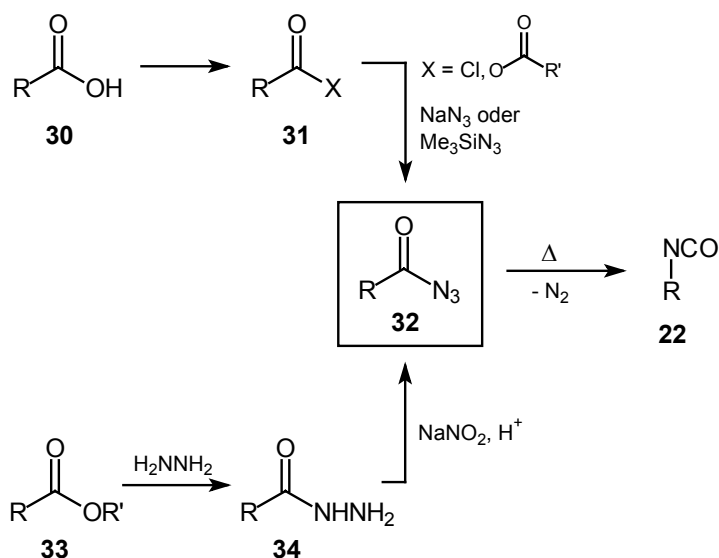


Schema 2-5: Synthese eines Isocyanats durch eine Gleichgewichtsreaktion zwischen Isocyanaten und dem gemischten Harnstoff.

Ein gemeinsamer Vorteil der geschilderten Synthesen ist die rasche Zugänglichkeit der Isocyanate in meist einem Schritt aus einer stabilen, lagerfähigen Substanz.

Isocyanate aus Carbonsäurederivaten

Die Curtius-Umlagerung ermöglicht die Synthese von Isocyanaten **22** aus den homologen Carbonsäurederivaten (Schema 2-6). Die Vorstufe des Isocyanats ist ein Säureazid **32**, zu dessen Synthese es verschiedene Varianten gibt. Aus der freien Carbonsäure **30** kann es nach Aktivierung als Säurechlorid oder -anhydrid (**31**) durch Reaktion mit Natriumazid^[40] oder Trimethylsilylazid^[41] gewonnen werden. Aus Estern **33** ist es über die Hydrazide **34** und deren Reaktion mit Nitrit darstellbar.^[42] Die thermische Umlagerung des Carbonsäureazids **32** im aprotischen Medium führt unter Stickstoffabspaltung zum Isocyanat.



Schema 2-6: Synthese von Isocyanaten durch Curtius-Umlagerung des Säureazids **32**.

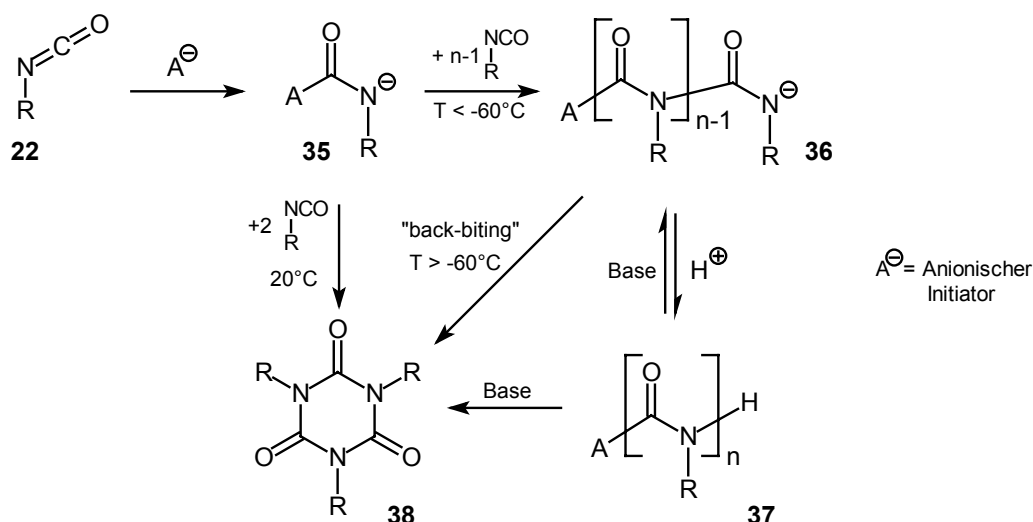
Die Synthese von Isocyanaten über Curtius-Umlagerung ist in ihren Varianten an vielen Verbindungen gut untersucht, im Vergleich mit der Synthese aus Aminen aber auch langwieriger.

2.1.2 Polymerisation von Isocyanaten

Die Synthese von Polyisocyanaten wurde bereits 1959 bei DuPont von Shashoua entwickelt, der aliphatische und aromatische Isocyanate mit anionischen Initiatoren polymerisierte, eine Methode, die heute noch verwendet wird.^[43] Seitdem wurde außer zahlreichen Variationen nur eine mechanistisch verschiedene Polymerisationsmethode entwickelt, die Titankomplexe verwendet.^[44]

Anionische Polymerisation

Bei der anionischen Polymerisation von Isocyanaten **22** wird durch Angriff des Initiators an den Isocyanat-Kohlenstoff ein Amid-Anion **35** gebildet, das in einer Kettenwachstumsreaktion sukzessive neue Isocyanat-Monomere angreift. Die Kettenabbruchreaktion kann durch Protonierung des anionischen Kettenendes **36** erfolgen, z.B. mit Methanol, und liefert das Polymer **37** (Schema 2-7).



Schema 2-7: Anionische Polymerisation und Trimerisierung von Isocyanaten.

Die Polymerisation mit anionischen Initiatoren verläuft generell bei tiefen Temperaturen zwischen -60 und -100°C , da bei höheren Temperaturen die Bildung von Trimeren **38** zunimmt. Dabei greift das Amid-Anion des Kettenendes **36** intramolekular die Hauptkette an und verkürzt diese unter Abspaltung des Trimers **38** um drei Monomereinheiten. Dieser „back-biting“ genannte Prozeß ist irreversibel und mindert daher die Ausbeute an Polymer **37**. Zur Steigerung der Polymerausbeute wird daher generell bei Temperaturen von -60 bis -100°C gearbeitet, abhängig vom Lösungsmittel oder der Löslichkeit der Monomere. Die „klassische“ Variante von Shashoua verwendet DMF als Lösungsmittel, das nur Temperaturen bis zu ca. -60°C erlaubt.^[45] Modernere Varianten verlaufen in Toluol oder THF und gestatten daher Temperaturen um -100°C .^[46, 47]

Die Trimere **38** sind unter den Bedingungen der Polymerisation bei Raumtemperatur auch direkt aus den Isocyanaten erhältlich, ebenso durch nachträgliche Deprotonierung der Polymere **37** am Kettenende und dadurch einsetzendes „back-biting“.

Die „klassische“ und immer noch häufig verwendete Variante von Shashoua verwendet als anionischen Initiator eine gesättigte Lösung von Natriumcyanid in DMF und als Reaktionslösungsmittel ebenfalls DMF.^[45] Diese Methode liefert in der Regel sehr hohe Polymerisationsgrade und sehr breite Molekulargewichtsverteilungen und gestattet kaum Kontrolle über diese Parameter. Ein äußerst schnelles Kettenwachstum und ein Ausfallen der Polymere während der Reaktion ist sicher mit dafür verantwortlich.^[46]

Schon in seinen ersten Arbeiten entdeckte Shashoua die maßgeblichen sterischen Kriterien für die Polymerisierbarkeit eines Isocyanat-Monomers.^[45] Er konnte zeigen, daß sich nur primäre aliphatische Isocyanate polymerisieren lassen, nicht aber sekundäre und tertiäre. Aromatische Isocyanate lassen sich glatt polymerisieren, sofern sie keine Substituenten in ortho-Position zum Isocyanat tragen. Von diesen Regeln ist die Ausnahme bekannt, daß sich aus sekundären aliphatischen Isocyanaten zusammen mit einem Überschuß primärer aliphatischer Isocyanate Copolymere darstellen lassen.^[48] Die Toleranz der anionischen Polymerisation gegenüber funktionellen Gruppen ist relativ hoch, in Abbildung 2-1 sind einige repräsentative Monomere aus der Literatur dargestellt.

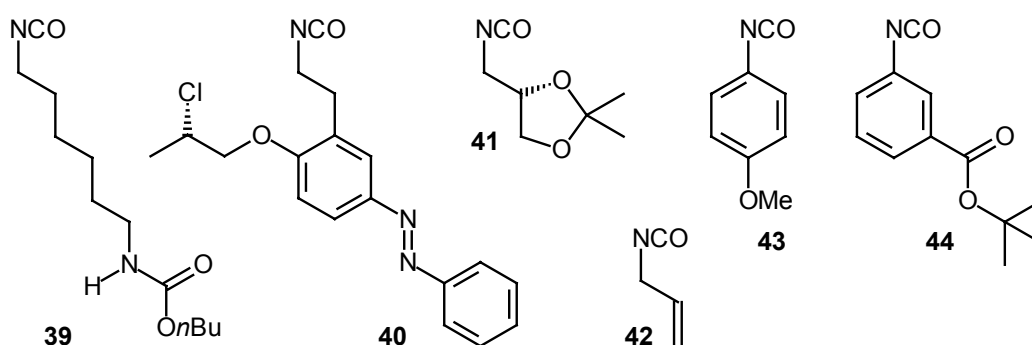
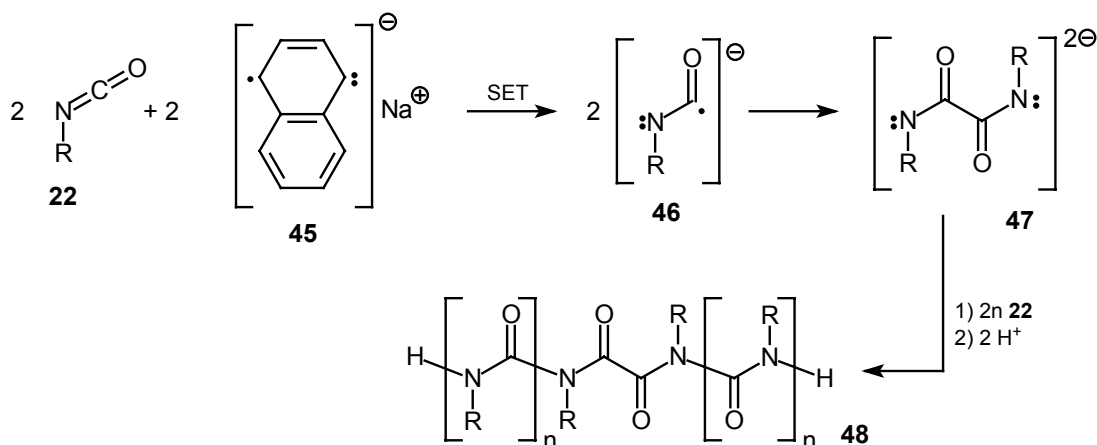


Abbildung 2-1: Beispiele bekannter funktionalisierter Monomere. Literaturangaben zur anionischen Polymerisation der jeweiligen Verbindungen: **39**,^[49] **40**,^[50] **41**,^[51] **42** und **43**,^[45] **44**.^[52]

Besonders für aliphatische Isocyanate wurden Varianten der klassischen Polymerisationsmethode mit Cyanid entwickelt. Mit Toluol als Lösungsmittel und dem Initiatorsystem NaCN in DMF kann bei Temperaturen bis zu -100°C gearbeitet werden. Man erhält höhere Ausbeuten und eine bessere Kontrolle über das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung mit Polydispersitätsindices (PDI's) von 1.2 bis 1.8.^[46] Ähnliche Ergebnisse wurden mit dem besser löslichen Initiatorsystem KCN/18-Krone-6 in THF erzielt.^[53]

Eine weitere Verbesserung erzielten Lee und Mitarbeiter durch anionische Polymerisation mit Natrium-Naphthalenid **45** in THF in Gegenwart von Natrium-tetraphenylborat.^[54] Dieses System gestattet eine lebende Polymerisation mit guter Kontrolle über das Molekulargewicht und kleinen PDI's um 1.1, bei der auch Blockcopolymerisation möglich ist. Die Polymerisation mit dem Initiator Natrium-Naphthalenid verläuft allerdings mit einem anderen Initiationsschritt als dem in Schema 2-7 für die anionische Polymerisation gezeigten. Durch Ein-Elektronenübertragung

(*single electron transfer*, SET) auf ein Isocyanat **22** entsteht ein Radikalanion **46**, welches zu einem Di-Amidanion **47** dimerisiert. ^[55] Das Kettenwachstum durch nukleophile Angriffe auf weiter Isocyanate verläuft von jedem dieser Dianionen ausgehend zweifach, und man erhält Polymere **48** mit einem von der Hauptkettenstruktur abweichenden Mittelstück (Schema 2-8).



Schema 2-8: Polymerisation von Isocyanaten mit dem Initiator Natrium-Naphthalenid **45** (SET: *single electron transfer*).

Die Verbesserung der Polymerisationsergebnisse wird durch die Stabilisierung des anionischen Kettenendes mit dem im Überschuß eingesetzten Salz NaBPh_4 erklärt. Die kleinen Natrium-Kationen bilden offenbar eine dichte Ionenhülle um das anionische Kettenende, während sich die nichtkoordinierenden Tetraphenylborat-Anionen in der Außensphäre befinden. Dadurch wird das Kettenende stabilisiert („lebendes“ Kettenende) und die Wahrscheinlichkeit eines intramolekularen Angriffs auf die Hauptkette gesenkt, also die Trimerisierung durch „back-biting“ unterdrückt (Abbildung 2-2).

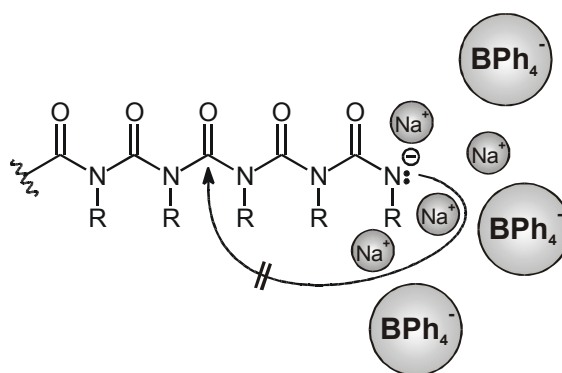
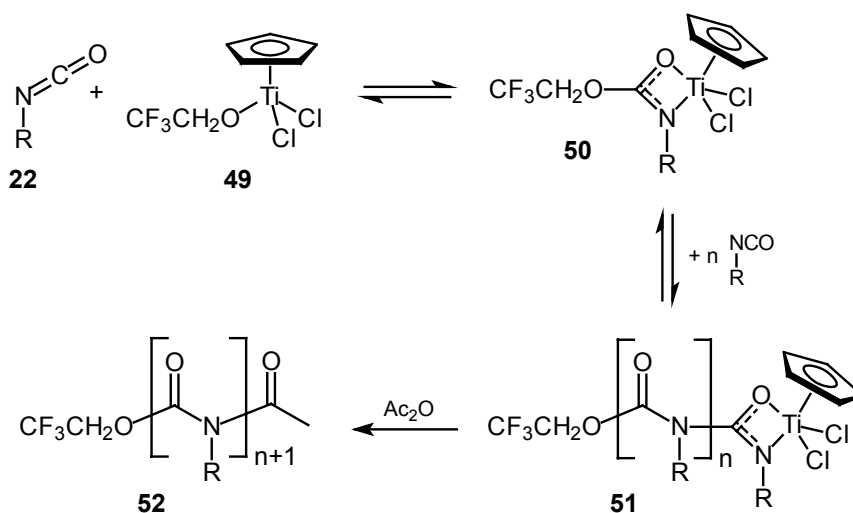


Abbildung 2-2: Modell der Stabilisierung des anionischen Kettenendes eines Polyisocyanats durch Zusatz von Natriumtetraphenylborat.

Aliphatische Isocyanate konnten auch mit Lithiumamiden, Lithiumalkoholaten und Organolithiumverbindungen anionisch polymerisiert werden.^[49, 56] Ein Initiator des ersten Typs, Lithium-Piperidid, wird von Okamoto und Mitarbeitern besonders für die Polymerisation von aromatischen Isocyanaten wie **18** (Schema 2-1) eingesetzt.^[47] Mit diesem System wird für Polyarylisocyanate eine gute Kontrolle über die Kettenlänge und PDI's zwischen 1.2 und 2.1 erreicht.

Titan-vermittelte Polymerisation

Novak und Mitarbeiter berichteten 1991 von einer lebenden Polymerisation von Isocyanaten durch Titankomplexe wie **49**.^[57] Die Reaktion verläuft im Gegensatz zur anionischen Polymerisation bei Raumtemperatur und ohne Bildung von Trimeren. Es wird angenommen, daß ein Isocyanat-Titan-Komplex **50** gebildet wird, an den sich nacheinander neue Monomere anlagern und in die bestehende Bindung zwischen Isocyanatgruppe und Titan insertieren (Schema 2-9).^[44]



Schema 2-9: Lebende Polymerisation von Isocyanaten mit einem Titankomplex.

Als Initiatoren werden $\text{TiCl}_3(\text{OCH}_2\text{CF}_3)$ oder Komplexe des Typs CpTiCl_2X verwendet (Cp: Cyclopentadienyl; X: z.B. OCH_2CF_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, CH_3). Die Gruppe X wird als Startgruppe in die Polymerkette mit eingebaut. Als Monomere kommen nur primäre aliphatische Isocyanate in Frage, mit Arylisocyanaten wird eine Zersetzung der Initiatoren beobachtet. Im Gegensatz zum erstgenannten Komplex sind die Initiatoren des CpTiCl_2X -Typs tolerant gegenüber Isocyanaten mit Ester- und Olefin-Funktionalität,^[58] bei Isocyanaten mit Azobenzolgruppen wie **40** stellt man allerdings eine Unverträglichkeit fest.^[53]

Die Polymerisation verläuft als eine Gleichgewichtsreaktion, hohe Polymerausbeuten werden daher nur mit einer hohen Monomerkonzentration erreicht, z.T. durch völligen Verzicht auf Lösungsmittel. Die aktiven Kettenenden sind stabil und können isoliert werden, dadurch ergibt sich die Möglichkeit, nach vollständiger Polymerisation eines Monomers ein zweites zuzugeben und so Blockcopolymere zu erhalten.^[57] Die Abbruchreaktion kann wie bei der anionischen Polymerisation durch Zugabe von protischen Reagenzien, z.B. Methanol, erfolgen. Die Abbruchreaktion mit Acetanhydrid oder Acetylchlorid führt eine terminale Acetylgruppe am Kettenende ein („end-capping“), die das Polymer **52** gegenüber schwachen Basen stabilisiert.^[59]

2.1.3 Struktur und optische Aktivität von Polyisocyanaten

Polyisocyanate besitzen eine helicale Hauptkettenstruktur, die sowohl im Feststoff als auch in Lösung die thermodynamisch stabilste Konformation darstellt (Abbildung 2-3).^[60, 61] Röntgenstrukturuntersuchungen von Poly-(butylisocyanat)-Pulvern und -Filmen ergaben eine $3/8$ -Helix, das heißt, acht Monomereinheiten auf drei Helixwindungen.^[60] In Abbildung 2-3 wurde versucht, diesen Sachverhalt graphisch zu verdeutlichen, dargestellt ist eine an die $3/8$ -Helix angenäherte $1/3$ -P-Helix.

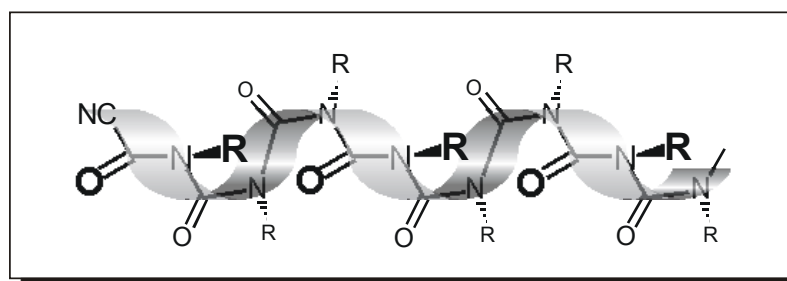


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der helicalen Struktur von Polyisocyanaten, dargestellt ist eine an die beobachtete $3/8$ -Helix angenäherte $1/3$ -P-Helix.

In den Amidbindungen der Hauptkette stehen die Reste **R** und die Carbonyl-Sauerstoffatome alternierend *cis*- bzw. *trans*-ständig zueinander. Dies ist ein Kompromiß zwischen der sterischen Abstoßung der Seitenketten untereinander und der Konjugation der Amidbindungen, so wird gewährleistet, daß der Abstand der Seitenketten untereinander ausreichend groß ist bei maximal möglicher Konjugation der Hauptkette.^[31] Durch Kraftfeldstudien wurden die Konformationen verschiedener Polyalkylisocyanate berechnet (Abbildung 2-4).^[62]

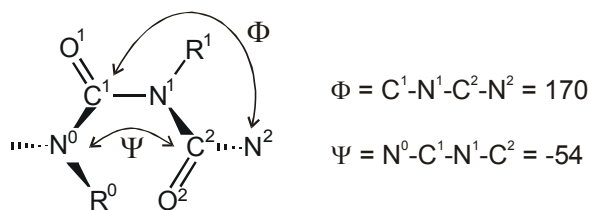


Abbildung 2-4: Berechnete Torsionswinkel Φ und Ψ in der Hauptkette von Poly-(butylisocyanat).^[62]

Konformationsänderungen treten kaum auf, dadurch wird die Hauptkette versteift und ihre Gesamtabmessung im Vergleich zur Molekularmasse ist sehr groß. Ein experimenteller Beleg für diese Struktur ist das Verhalten von Polyisocyanaten höherer Molekulargewichte in Messungen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC): die stäbchenförmigen Polymere erscheinen aufgrund ihres hohen hydrodynamischen Volumens etwa fünfmal größer als die in ungeordneten Knäueln vorliegenden Polystyrolketten gleichen Molekulargewichts.^[63]

Die helicale Konformation der Hauptkette kann rechtsgängig oder linksgängig sein, das heißt, *P*- oder *M*-helical. Wenn die Seitengruppen achiral sind, sind die *P*- und *M*-helicalen Polymere Enantiomere und liegen bei kurzkettigen Polyisocyanaten mit gleicher Wahrscheinlichkeit vor. Bei langkettigen Polymeren treten sogenannte Wendepunkte auf, die *P*- und *M*-helicale Abschnitte in einem Polymer voneinander trennen (Abbildung 2-5). Da die *P*- und *M*-helicalen Abschnitte gleich wahrscheinlich sind, wird keine optische Aktivität beobachtet.

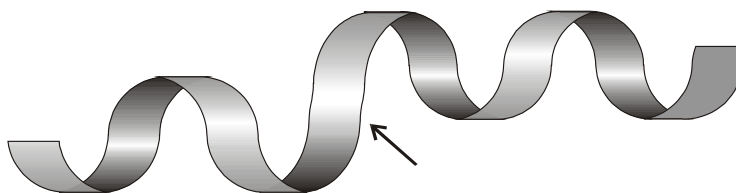


Abbildung 2-5: Schematische Darstellung eines Wendepunkts (Pfeil) zwischen zwei enantiomorphen Helixabschnitten.

Diese Wendepunkte stellen eine energetisch ungünstige Konformation dar und treten entsprechend selten auf. Für Kohlenwasserstofflösungen von Poly-(hexylisocyanat) bei 20°C findet man beispielsweise für den Energieüberschuß des Wendepunkts (englisch „reversal“) gegenüber der Konformation der Helix, ΔG_r , einen Wert von ca. 17 kJmol⁻¹,^[64] ermittelt aus experimentellen Daten mit Hilfe des Ising-Modells (siehe unten, Kapitel 0). Daraus resultiert ein Wendepunkt auf ca. 600 Monomereinheiten.^[32]

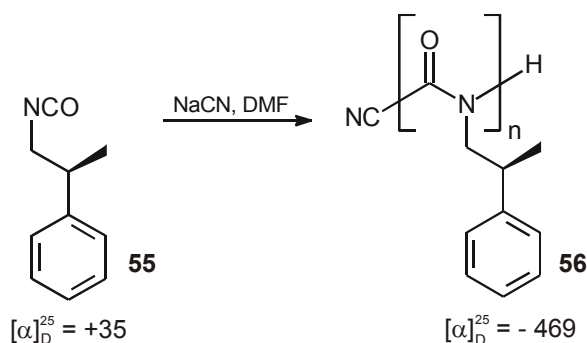
9. $y'' + y' + y = 0$, $y(0) = 1$, $y(\pi) = 0$.

[illegible]

Homopolymere aus chiralen Monomeren

Wenn die Seitengruppen eines Polyisocyanats homochiral sind, werden *P*- und *M*-Helices bzw. -Helixabschnitte zu Diastereomeren und damit wird eine Helixgängigkeit energetisch bevorzugt. Man kann in diesem Fall matched- und mismatched-Paare betrachten: Die chirale Monomereinheit mit gegebener Konfiguration in einem *P*- bzw. *M*-helicalen Abschnitt. Der Energieunterschied $2\Delta G_h$ für die rechts- und linkshändige Helixgängigkeit pro chiraler Monomereinheit, bzw. zwischen einem matched- und mismatched-Paar, ist relativ klein. Multipliziert man ihn mit der Anzahl der Monomereinheiten pro Abschnitt, ergibt sich aber ein recht hoher Gesamtenergieunterschied δE_h für die beiden Helixsegmente unterschiedlicher Gängigkeit. Dies führt in der Regel zum vollständigen Überwiegen einer Helixgängigkeit. Dieses Phänomen wird als „Kooperativer Effekt“ bezeichnet, er ist bei Polyisocyanaten aufgrund der seltenen Wendepunkte und daher langen Helixabschnitte einheitlicher Konfiguration besonders stark ausgeprägt.

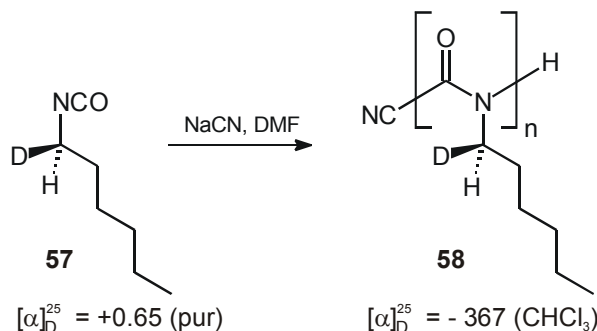
Goodman und Mitarbeiter synthetisierten 1970 das erste optisch aktive Polyisocyanat, Poly-(*S*-2-Phenylpropylisocyanat) **56** (Schema 2-10). Der spezifische Drehwert hat mit $[\alpha]_D^{25} = -469$ einen sehr hohen Betrag umgekehrten Vorzeichens gegenüber dem des Monomers von $[\alpha]_D^{25} = +35$, ein Anzeichen für die Bevorzugung der (-)-Helixkonfiguration.^[67]



Schema 2-10: Das erste optisch aktive Polyisocyanat, Poly-(*S*-2-Phenylpropylisocyanat) **56**.

Besonders eindrücklich wird der kooperative Effekt bei dem von Green und Mitarbeitern synthetisierten Poly-((*R*)-1-Deuteriohexylisocyanat) **58** (Schema 2-11).^[68] Einzige Quelle der Chiralität ist die stereoselektive Substitution eines Wasserstoffatoms in α -Position gegen ein Deuteriumatom, der spezifische Drehwert des Monomers (*R*)-1-Deuterio-hexylisocyanat **57** ist mit $[\alpha]_D^{25} = +0.65$ (in Substanz) entsprechend gering. Im

Polymer dagegen wird dieser kleine Chiralitätsbeitrag durch den kooperativen Effekt verstärkt und der spezifische Drehwert steigt auf $[\alpha]_D^{25} = -367$ (Chloroform).^[68]



Schema 2-11: Verstärkung des Chiralitätsbeitrages durch den Kooperativen Effekt in Poly-((*R*)-1-Deuterio-hexylisocyanat) **58**.

Für den spezifischen Drehwert von **58** wird eine - verglichen mit anderen Polyisocyanaten - starke Temperaturabhängigkeit gefunden, bei 10°C beträgt er $[\alpha]_D^{10} = -450$ (CHCl₃). Dies ist in Übereinstimmung mit der Theorie, nach der die Anzahl der Wendpunkte mit sinkender Temperatur exponentiell abnimmt und legt nahe, daß bei Raumtemperatur noch keine einhändig helicale Struktur vorliegt.

Die hohe optische Aktivität der Polymere **56** und **58** kommt nicht durch das Stereozentrum in der Seitenkette zustande, wie die großen Unterschiede der Drehwerte von Monomer und Polymer zeigen, sondern durch die Konfiguration der Hauptkette. Dies zeigt auch der Vergleich von Homopolymeren aus so unterschiedlichen Monomeren wie **16**, **18**, **55** und **57**, hier werden unabhängig von der Seitenkette spezifische Drehwerte $[\alpha]_D^{25}$ mit Beträgen um 500 erhalten.

Besonders aufschlußreich für diese Fragestellungen und die direkte Untersuchung der Hauptkettenkonformation ist die CD-Spektroskopie. Messungen des Circular dichroismus (CD) ermöglichen es, die asymmetrische Umgebung verschiedener Chromophore eines Moleküls zu untersuchen. Das CD-Spektrum des Polymers **58** zeigt für das Amid-Chromophor der Hauptkette bei 255 nm einen starken negativen Cotton-Effekt, der unabhängig von den Seitenketten auf das Überwiegen einer Helixkonfiguration hinweist.^[68]

Durch Vergleich der CD-Spektren vergleichbarer Chromophore ist es möglich, die absolute Konfiguration zu bestimmen.^[31] Für Poly-((*R*)-DMHIC **17** zum Beispiel sind CD-Spektren bekannt^[9] und die absolute Konfiguration wurde aufgrund von Untersuchungen in flüssigkristallinen Phasen als *M*-helical bestimmt.^[69]

Eine Quantifizierung des kooperativen Effekts kann durch das eindimensionales Ising-Modell erreicht werden. Das Ising-Modell stammt aus der Theorie der zufällig verteilten magnetischen Systeme und wurde von Selinger und Selinger zur Beschreibung helicaler Polymere angewandt.^[70-72] In Zusammenarbeit mit Green und Mitarbeitern wurde es dann zur theoretischen Interpretation verschiedener Systeme von Polyisocyanaten benutzt. Für die optische Aktivität der Polymere wurden daraus zwei Gleichungen für den Grenzfall der kurzen Polymerketten ohne Auftreten von Wendepunkten (Gleichung 2-1) und den der langen Polymerketten mit Wendepunkten (Gleichung 2-2) abgeleitet.^[32, 64]

$$[\alpha] = [\alpha]_{\max} \tanh(\Delta G_h N / RT)$$

Gleichung 2-1: Aus dem Ising-Modell abgeleitete Abhängigkeit der optischen Aktivität von polymerspezifischen Parametern für den Grenzfall kurzer Polymerketten.

$$[\alpha] = [\alpha]_{\max} \frac{L \Delta G_h / RT}{((L \Delta G_h / RT)^2 + 1)^{1/2}} \text{ mit } L = \exp(\Delta G_r / RT)$$

Gleichung 2-2 Aus dem Ising-Modell abgeleitete Abhängigkeit der optischen Aktivität von polymerspezifischen Parametern für den Grenzfall langer Polymerketten.

Die eingehenden Parameter sind die Temperatur T , der Polymerisationsgrad N , die relative Energie der Wendepunkte ΔG_r , die Energiedifferenz für die unterschiedlichen Helixgängigkeiten pro Monomereinheit $2\Delta G_h$ und der Grenzwert der optischen Aktivität für Polymere mit einsinnig helicaler Struktur, $[\alpha]_{\max}$. Das ermöglicht es, aus experimentell zugänglichen Daten den Parameter $2\Delta G_h$ zu berechnen, der nicht an den Monomeren bestimmt werden kann und sich durch seinen meist sehr geringen Betrag der direkten Messung entzieht.

Mit dem Ising-Modell können auch theoretische Erklärungen für experimentelle Befunde erbracht werden, zum Beispiel die Beobachtung, daß Polymere aus chiralen Monomeren mit einer sehr geringen chiralen Induktion wie **57** eine starke Abhängigkeit des optischen Drehwerts von der Kettenlänge aufweisen.^[73, 74]

Copolymere mit chiralen Monomeren

Allgemein führt die Copolymerisation von Isocyanaten durch Zugabe des Initiators zu einem Gemisch von verschiedenen Monomeren in der Regel zu einer statistischen

Verteilung der Monomere in der Polymerkette. Der Nachweis der Verteilung gelingt nach einem sequentiellen basischen Abbau der Polymere zu den Trimeren (Schema 2-7). Die Verteilung der Monomereinheiten auf die so erhaltenen Trimere spiegelt die Verteilung im Polymer wider. Durch Bestimmung der Mengenverhältnisse der Trimere mit Hilfe von ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie wurde z.B. für Copolymere aus (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat (DMHIC) **16** und Hexylisocyanat (HIC) **59** die statistische Verteilung im Polymer bewiesen.^[51] Diese ist notwendig für eine einheitliche Kooperation der Monomere entlang der gesamten Polymerkette.

Besonders die Arbeiten von Green beschäftigen sich mit den damit verbundenen Phänomenen. Für Copolymere aus einem chiralen, enantiomerenreinen und einem achiralen Monomer prägte er den Begriff des „sergeants and soldiers experiment“, wobei mit „sergeant“ das chirale und mit „soldier“ das achirale Monomer gemeint ist.^[51] Copolymere solchen Typs weisen schon bei geringen Anteilen des „sergeants“ einen überproportional hohen Drehwert auf, zeigen also einen starken nichtlinearen Effekt. Green und Mitarbeiter synthetisierten etwa Copolymere **60** unterschiedlicher Zusammensetzung aus DMHIC **16** und HIC **59**, die diesen Effekt verdeutlichen (Abbildung 2-7).^[51]

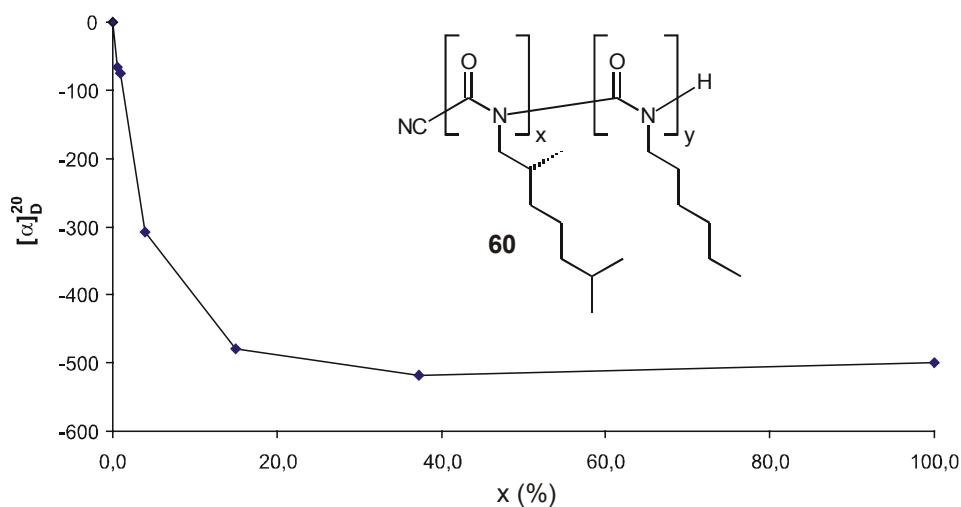


Abbildung 2-7: Das „sergeants and soldiers experiment“: der nichtlineare Effekt bei der Abhängigkeit des Drehwerts von der Copolymerzusammensetzung in **60**.^[51]

Ein Anteil von nur 0,5% „sergeant“ führt zu einem Drehwert von $[\alpha]_D^{20} = -66$, der immerhin schon 13% des „sergeant“-Homopolymer-Drehwerts entspricht, und bereits ein Anteil von 15% des „sergeants“ im Copolymer führt zu einer nahezu maximalen optischen Aktivität von $[\alpha]_D^{20} = -480$. Der in Copolymeren wirkungsvollste bekannte

„sergeant“ ist 4-((2,*S*)-Isocyanatopropoxy)azobenzol, ein sekundäres Isocyanat mit einem Chiralitätszentrum in α -Position zum Isocyanat, das bereits mit einem Anteil von 1,2% im Copolymer **61** mit HIC **59** eine fast einsinnige helicale Konformation induziert (Abbildung 2-8).^[53]

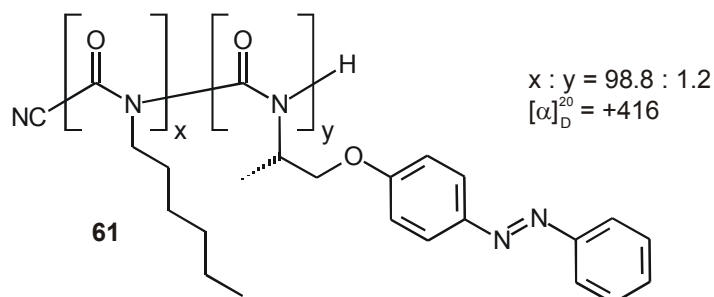


Abbildung 2-8: Ein Copolymer aus Hexylisocyanat (HIC) **59** und 4-((2,*S*)-Isocyanatopropoxy)azobenzol.

Bei Copolymeren aus mehreren chiralen Monomeren gibt es aufgrund der kooperativen Effekte verschiedene interessante Phänomene. Für Copolymere aus unterschiedlichen Mengen zweier Enantiomere eines chiralen Monomers prägte Green den Begriff „majority rules“: „die Mehrheit beherrscht“ in diesem Fall die Helixgängigkeit. Poly-DMHIC **17** mit unterschiedlichen Anteilen der beiden Enantiomere zeigt für die Abhängigkeit der chiroptischen Eigenschaften vom Enantiomerenüberschuß (*ee*) des Monomers einen nichtlinearen Effekt.^[9] So gibt zum Beispiel das Copolymer aus (*R*)- und (*S*)-DMHIC **16** mit einem *ee* von 12% bezüglich des *R*-Enantiomers ein Signal im CD-Spektrum, welches von dem des (*R*)-Homopolymers nicht zu unterscheiden ist. Auch dieses Phänomen ist mit dem kooperativen Effekt erklärbar: Die in der Unterzahl befindlichen Enantiomere übernehmen in einem Helixabschnitt die von den Enantiomeren in der Überzahl bevorzugte Gängigkeit. Da für beide Enantiomere $2\Delta G_h$ gleich ist, wird so der größtmögliche Energiegewinn erzielt und die energetisch ungünstigeren Wendepunkte vermieden.

Bei Terpolymeren aus den zwei Enantiomeren eines chiralen Monomers und einem achiralen Monomer tritt ein ähnlicher Effekt auf, selbst wenn ein Überschuß des achiralen „soldiers“ verwendet wird. Trotz der „Verdünnung“ der chiralen Monomere bestimmt das mehrheitlich vorliegende „sergeant“-Enantiomer immer noch überproportional die Helixgängigkeit. Für das Terpolymer **62** aus 98.4% HIC **59** und 1.6% DMHIC **16** mit einem *ee* von 2.8% erhält man ein CD-Spektrum, das nahezu identisch mit dem des Copolymers **63** aus DMHIC **16** desselben Enantiomerenüber-

schusses ohne achirale Monomere ist (Abbildung 2-9).^[75] Dieser Effekt wird auch „diluted majority rule“ genannt.^[76]

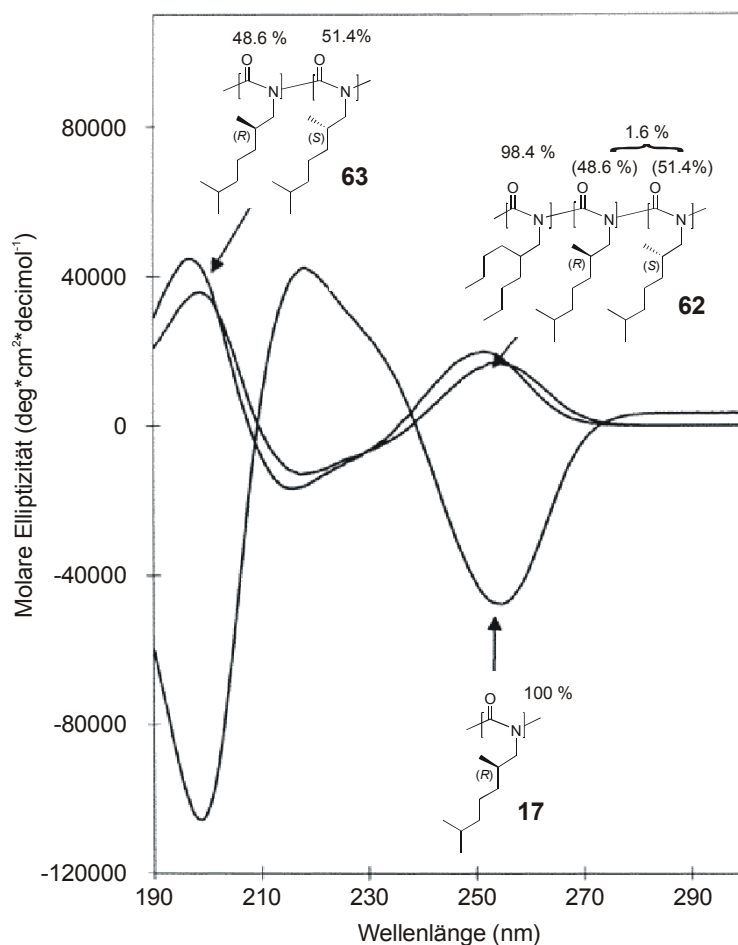


Abbildung 2-9: CD-Spektren von Poly-(*R*)-DMHIC **17**, eines *R/S*-Copolymers **63** von DMHIC **16** mit einem ee von 2.8% des *S*-Enantiomers („majority rules“) und eines *R/S*/achiral-Terpolymer **62** mit 1.6% Anteil chiraler Monomere der gleichen Zusammensetzung (2.8% ee, „diluted majority rule“).^[75]

Copolymere aus verschiedenen chiralen Monomeren zeigen ein etwas komplexeres Verhalten. Der Chiralitätsbeitrag der beiden unterschiedlichen „sergeants“ ist unterschiedlich groß, d.h. $2\Delta G_h$ ist für jede Substanz unterschiedlich. Ein 50:50 Copolymer aus zwei solchen enantiomerenreinen Monomeren mit entgegengesetzter Bevorzugung einer Helixgängigkeit ist also nicht notwendigerweise optisch inaktiv, wie dies bei einem 50:50 Copolymer aus zwei Enantiomeren einer Substanz der Fall ist. Darüber hinaus ist die Temperaturabhängigkeit von $2\Delta G_h$ für verschiedene Substanzen unterschiedlich. Damit ist es möglich, Copolymere herzustellen, deren Monomereinheiten bei unterschiedlichen Temperaturen einen unterschiedlich starken chiralen Einfluß ausüben, deren Gängigkeit also reversibel temperaturschaltbar ist. Das

Copolymer **64** aus 45.5% (*R*)-**16** und 54.5% (*S*)-**55** hat beispielsweise unterhalb Raumtemperatur einen negativen spezifischen Drehwert, bei Raumtemperatur einen Nulldurchgang und oberhalb Raumtemperatur einen positiven spezifischen Drehwert.^[77]

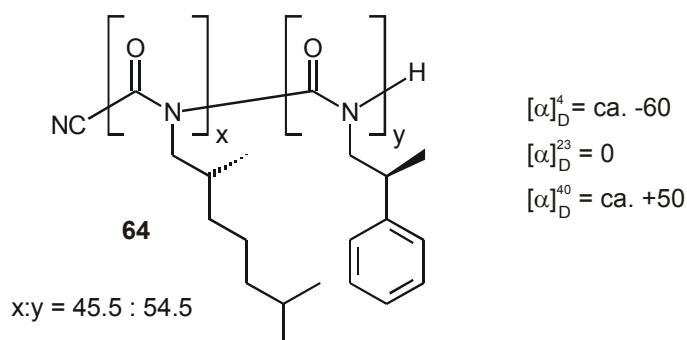


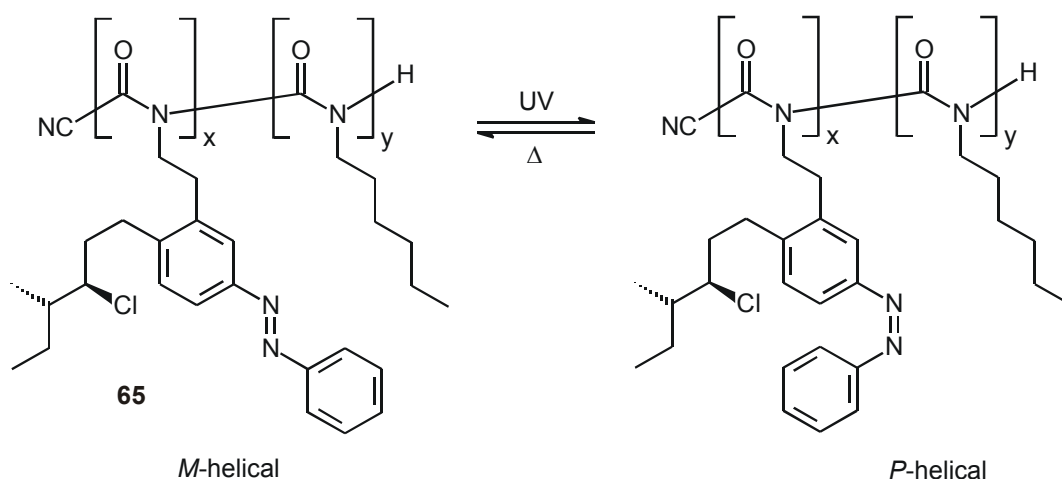
Abbildung 2-10: Ein Copolymer mit temperatschaltbarem spezifischen Drehwert.

Induzierte Konformationsänderung der Helix

Aufgrund des großen kooperativen Effekts und der dynamischen Struktur von Polyisocyanaten ist es möglich, die Helixkonfiguration reversibel durch äußeren Einfluß zu ändern. Neben dem obigen Beispiel der Thermoschaltung gibt es auch Beispiele für die Induktion einer Konformationsänderung durch Zusatz chiraler Substanzen oder Isomerisierung der Seitenketten:

Okamoto und Mitarbeiter induzierten in dem optisch inaktiven Poly-(3-carboxyphenylisocyanat) eine optische Aktivität durch Zugabe chiraler Basen.^[52] Allerdings zersetzten sich die Polymere im Verlauf des Experiments durch die baseninduzierte Trimerisierung. Green und Mitarbeiter stellten Lösungen von Poly-(hexylisocyanat) **54** in verschiedenen chiralen Chlorkohlenwasserstoffen her und beobachteten einen induzierten Circular dichroismus.^[78]

Die Helixgängigkeit von Polymeren aus optisch aktiven Monomeren kann durch induzierte Änderung der Konfiguration der Monomereinheiten umgeschaltet werden. Zentel und Mitarbeiter synthetisierten reversibel photoschaltbare Polymere wie **65** aus Monomeren mit Azobenzolgruppen in den Seitenketten.^[50] Durch Einstrahlen von UV-Licht induziert man eine Isomerisierung der Azobindungen von *trans* nach *cis*, die zu einer Umkehr der Helixgängigkeit führen kann, wie im gezeigten Beispiel von *M* nach *P* (Schema 2-1).^[79, 80] Durch thermische Rückisomerisierung stellt sich der ursprüngliche *trans*-Zustand und damit die *M*-helicale Polymerkonformation wieder ein.



Schema 2-12: Photoinduzierte Umschaltung der Helixgängigkeit eines Polymers mit Azofarbstoffseitenketten.

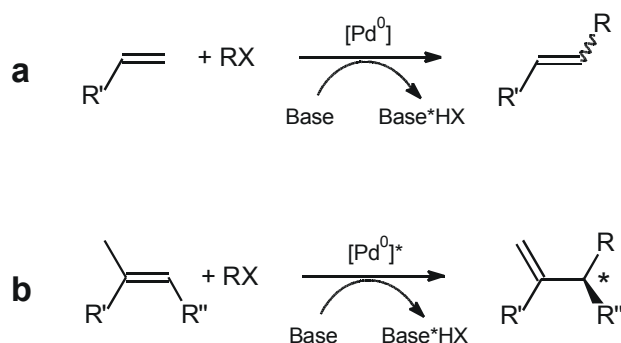
Ein anderes Beispiel ist die Umschaltung der Helixgängigkeit durch Isomerisierung von olefinischen Seitenketten mit circular polarisiertem Licht.^[81]

2.2 Asymmetrische Übergangsmetallkatalyse

In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die in dieser Arbeit angewandten asymmetrischen Katalysen gegeben. Zum einen sollte eine für die moderne Chemie interessante C-C-Verknüpfungsreaktion getestet werden, hier fiel die Wahl auf die asymmetrische Heck-Reaktion. Zum anderen sollte eine einfacher durchzuführende und bekanntere Reaktion getestet werden, um schnell zu gut auszuwertenden Ergebnissen zu kommen. Dazu wurde die asymmetrische Hydrierung mit Rhodium(I)-Komplexen gewählt. Umfassendere Übersichten zum Stand der asymmetrischen Katalyse finden sich in Monographien^[15-17] oder Übersichtsartikeln.^[1, 2]

2.2.1 Asymmetrische Heck-Reaktion

Die Heck-Reaktion ist ein besonderer Typ der Palladium-katalysierten C-C-Kupplungsreaktionen, bei der ein Olefin mit einer abgangsgruppensubstituierten Aryl- oder Vinyl-Verbindung RX (X z.B.: Cl, Br, I, OTf) in Gegenwart einer Base unter Abspaltung von HX gekuppelt wird (Schema 2-13). Die Reaktivität der Kupplungskomponente steigt mit der Abgangsgruppenqualität des Restes X, Chloride sind generell schwer aktivierbar.

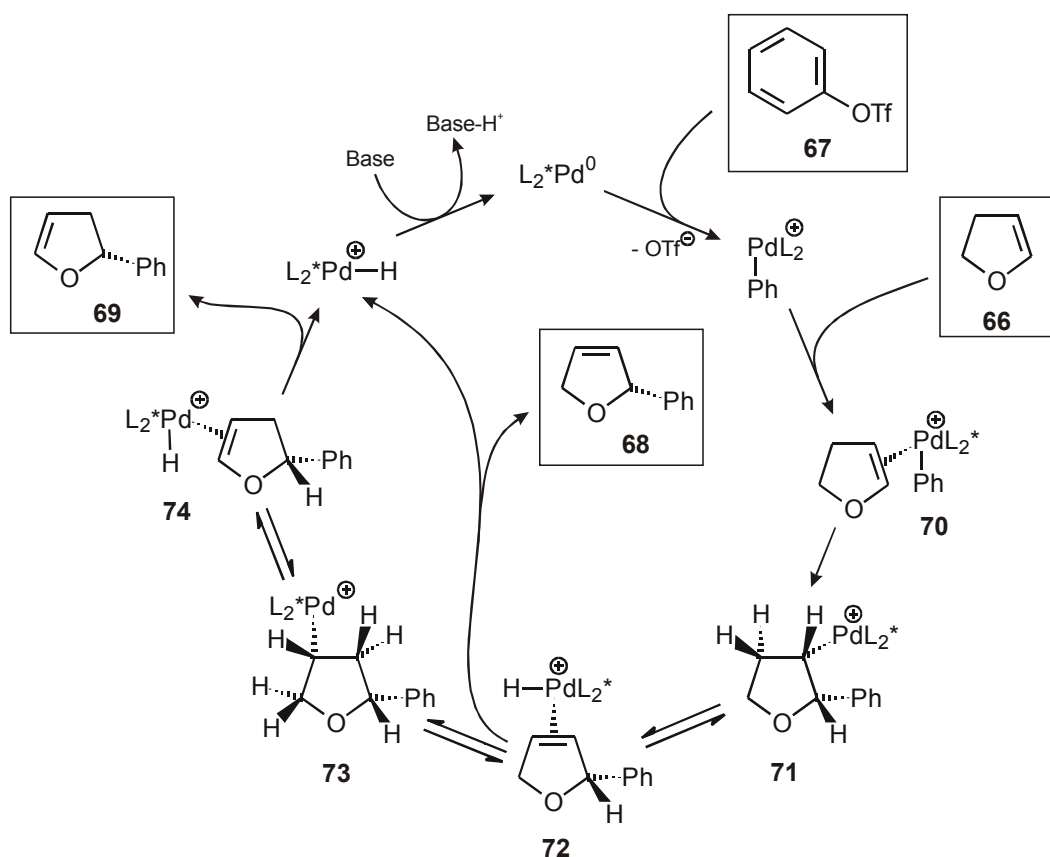


Schema 2-13: Heck-Reaktion: **a**: Gewöhnliche; **b**: Asymmetrische. R = Aryl / Vinyl.

Bei der gewöhnlichen Heck-Reaktion bleibt die olefinische Doppelbindung an der ursprünglichen Position erhalten (Schema 2-13 **a**), bei der asymmetrischen Variante findet eine Verschiebung der Doppelbindung statt, so daß an der neugeknüpften Bindung ein stereogenes Zentrum entsteht (Schema 2-13 **b**).

Der Verlauf nach **a** oder **b** ist substratabhängig. Besonders in intermolekularen Reaktionen mit acyclischen Olefinen, die nach Variante **b** reagieren können, kann eine schlechte Regioselektivität und die Möglichkeit unterschiedlicher Folgereaktionen zu einer Mischung verschiedener Doppelbindungsisomere führen, die präparativ von geringem Wert ist. In der asymmetrischen Heck-Reaktion werden daher bevorzugt cyclische Olefine verwendet, die durch ihre geringere konformationelle Flexibilität die Zahl der möglichen Produkte einschränken.

Ein gebräuchliches Testsystem zur Evaluierung chiraler Katalysatoren ist die Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran **66**, die nur die zwei isomeren Produkte **68** und **69** liefern kann und deren Mechanismus recht gut untersucht ist (Schema 2-14).^[82, 83]



Schema 2-14: Mechanismus einer Asymmetrischen Heck-Reaktion: Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran **66** mit Phenyltriflat **67** (L_2^* : chiraler Ligand).

Nach oxidativer Addition des Phenyltriflats **67** an einen chiralen Pd^0 -Komplex und Anlagerung des 2,3-Dihydrofurans **66** zum Komplex **70** findet eine regio- und enantioselektive Insertion des Phenylrests in die Doppelbindung des Olefins statt. Da eine β -Hydrid-Eliminierung aus dem entstandenen Komplex **71** nur synperiplanar stattfinden kann, findet keine Rückreaktion zu **70** statt, sondern es entsteht selektiv der Komplex **72**. Dissoziation des Produkts **68** hinterläßt einen kationischen Palladium-Wasserstoff-Komplex, aus dem durch die zugesetzte Base der anfangs eingesetzte Palladium⁰-Komplex regeneriert wird. Ein alternativer Reaktionspfad führt von **72** durch erneute Hydrid-Insertion zur Verbindung **73**, aus der durch β -Hydrid-Eliminierung (zu **74**) und Dissoziation das isomere Produkt **69** entsteht.

Das Verhältnis der beiden Produkte **68** und **69** wird stark durch den chiralen Liganden bestimmt, da bei dieser Reaktion eine kinetische Racematspaltung stattfindet.^[83] Die gezeigte Reaktion liefert beispielsweise mit (*R*)-BINAP **4** als Ligand und Ethyldiisopropylamin **75** als Base die beiden Produkte (*S*)-**68** mit einem *ee* von 60% und (*R*)-**69** mit einem *ee* von 82% in einem Verhältnis von 8:92.^[83] Die Reaktionsgeschwindigkeit

dieser Reaktion ist generell recht gering, es werden Reaktionszeiten von mehreren Tagen angegeben; Reaktionen mit anderen einfachen Substraten verlaufen in der Regel mit ähnlichen Geschwindigkeiten.^[84]

Der aktive Palladium(0)-Komplex wird meistens *in situ* durch Zusammengabe des Liganden und eines geeigneten Palladium-Precursor-Komplexes erzeugt. Es können Pd^{II}-Precursor wie (PhCN)₂PdCl₂ **76** oder Pd(OAc)₂ **77** verwendet werden, die dann *in situ* reduziert werden. Dies kann durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie Natriumborhydrid^[85] oder Kupfer(I)iodid^[86] geschehen oder im Fall von **77** durch einen Überschuß des Phosphanliganden, der dadurch zum Phosphanoxid oxidiert wird.^[87] Im Falle von chiralen Liganden ist dieses letztere Verfahren sicherlich unökonomisch, daher werden für die asymmetrische Heck-Reaktion meist direkt Pd⁰-Precursor wie Pd₂dba₃ **78** oder Pd₂dba₃·CHCl₃ **79** eingesetzt (dba = Dibenzyldenacetone).

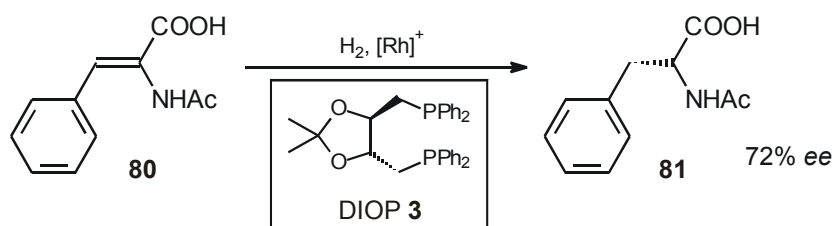
Aufgrund der vielen Einzelschritte und der Beteiligung mehrerer Reagenzien im Reaktionsmechanismus ist es nicht verwunderlich, daß die Selektivität der Katalyse stark von der Natur des Palladium-Precursors,^[85, 88] der Base,^[83, 84] des Lösungsmittels^[82] oder anderer Reaktionsparameter abhängt. Eine Vorhersage ist aufgrund der noch nicht gesicherten Zusammenhänge bislang nicht möglich, für die meisten bekannten Katalysatorsysteme gibt es aber eine Vielzahl von experimentellen Befunden.

Die asymmetrische Heck-Reaktion findet als C-C-Verknüpfungsreaktion zunehmend Anwendung in der Totalsynthese,^[89, 90] in intramolekularen Reaktionen kann sie auch zur Synthese quartärer stereogener Zentren eingesetzt werden.^[91] Das macht sie für die vorliegende Arbeit interessant, obwohl noch viele Parameter ungeklärt sind und der Optimierungsaufwand sicherlich relativ groß ist. In diesem Zusammenhang sind auch Berichte vom erfolgreichen Einsatz achiraler polymerer Katalysatoren in der Heck-Reaktion interessant, die eine erhöhte thermische Stabilität im Vergleich zu analogen niedermolekularen Komplexen beweisen.^[92, 93]

Übersichten zu asymmetrischen Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen finden sich in Monographien^[94] oder Übersichtsartikeln.^[82, 95]

2.2.2 Asymmetrische Hydrierung von Acrylsäurederivaten mit Rhodium-Komplexen

Die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von Olefinen ist eine etablierte Technologie und zählt zu den ältesten Methoden der asymmetrischen Katalyse überhaupt. Die erste asymmetrische Katalyse mit nennenswerter Selektivität war die Hydrierung von *N*-Acetamidozimtsäure **80** zu *N*-Acetyl-Phenylalanin **81** durch einem Rh(I)-Komplex mit dem chiralen Diphosphan DIOP **3** (Schema 2-15).^[18] Die Hydrierung des Olefins **80** zählt bis heute zu den Standard-Testreaktionen für neue asymmetrische Katalysatoren.



Schema 2-15: Asymmetrische Hydrierung von *N*-Acetamidozimtsäure **80** mit einem Rh(I)-DIOP Komplex.^[18]

Seit der Entwicklung von DIOP wurden zahlreiche weitere chirale Liganden entwickelt, die verschiedenste prochirale Olefine mit hohen Enantioselektivitäten hydrieren können. Die meisten Katalysatorsysteme sind nach wie vor Rh(I)-Komplexe mit chelatisierenden Diphosphanen, es ist aber auch eine wachsende Anzahl von erfolgreichen monodentaten Phosphanliganden wie **82**^[96] oder von Phosphoramiditen wie **83**^[97] bekannt.

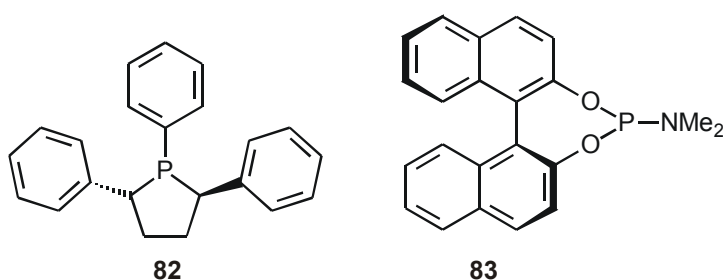


Abbildung 2-11: Monodentate Liganden für die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung.

Die katalytisch aktiven Komplexe werden in der Regel *in situ* aus dem Liganden und einem löslichen Rh(I)-Precursor-Komplex wie **84** oder **85** erzeugt (Abbildung 2-12).

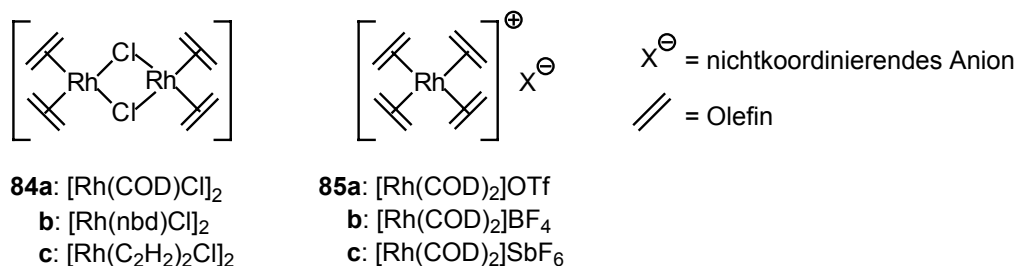


Abbildung 2-12: Schematische Darstellung gebräuchlicher Rhodium(I)-Precursor-Komplexe. COD: 1,5-Cyclooctadien; nbd: Norbornadien; OTf: Trifluormethansulfonat.

Die Komplexe des Typs **84** unterscheiden sich von denen des „kationischen“ Typs **85** durch die Koordinationsfähigkeit des Chlorid-Ions gegenüber den nichtkoordinierenden Anionen in **85a-c**. Dies hat vor allem Auswirkungen bei Reaktionen in nicht-alkoholischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit geringem Alkoholanteil, da die Aktivität von Komplexen mit Chlorid als Gegenion in diesen Fällen stark absinkt, während sie mit Komplexen des Typs **85** weitgehend unabhängig vom jeweiligen Gegenion und vom Lösungsmittel ist.^[98, 99] In alkoholischen Lösungsmitteln hat das Gegenion keinen signifikanten Einfluß auf Aktivität und Selektivität der Katalyse.^[100] Kleine Mengen Sauerstoff und Wasser haben offenbar keinen störenden Einfluß auf die Katalyse, daher ist sie als ein recht unempfindliches Testsystem für die vorliegende Arbeit gut geeignet.^[101] Die asymmetrische Hydrierung ist mit speziellen Liganden sogar in Wasser als Lösungsmittel durchführbar.^[102]

Das koordinierende Olefin in den Precursor-Komplexen **84** und **85** hat Einfluß auf die Anfangsgeschwindigkeit der Katalyse. Im Laufe der Reaktion wird es vom Katalysator abhydriert und ermöglicht dadurch die Koordination eines Substratmoleküls. 1,5-Cyclooctadien (COD) wird langsamer hydriert als Norbornadien (nbd), dies kann die Bildung der gewünschten aktiven Spezies verzögern.^[103]

Hinsichtlich der Substrate werden elektronenarme Olefine wie die besprochenen Acrylsäurederivate generell mit höheren Selektivitäten reduziert als elektronenreiche wie z.B. Enamine.^[99] Die asymmetrische Hydrierung gänzlich unfunktionalisierter Olefine gelingt mit den bekannten Katalysatorsystemen kaum.^[97] Die für Testreaktionen am häufigsten verwendeten Substrate sind daher Acrylsäurederivate wie **80** und **86-88**. (Abbildung 2-13).

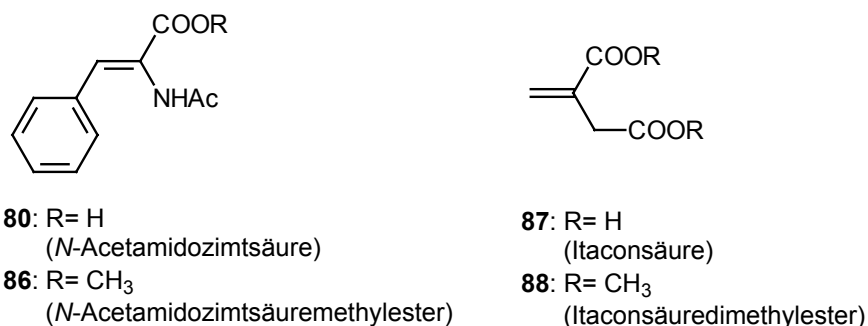
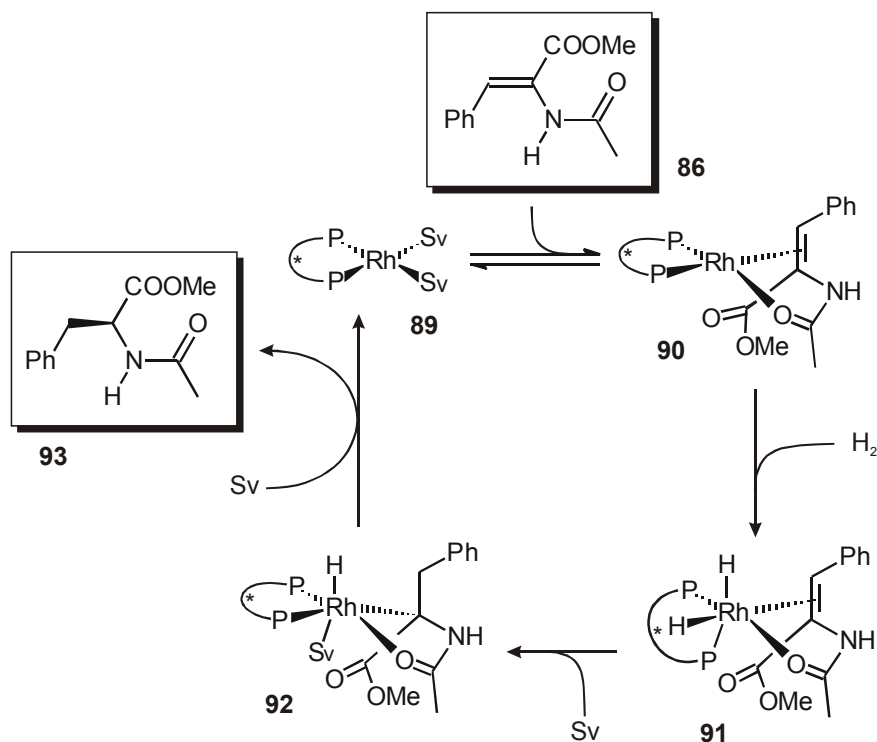


Abbildung 2-13: Häufig verwendete Substrate für die Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung.

Der Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung dieser Substanzen mit Katalysatoren aus chelatisierenden Diphosphanen ist gut untersucht, besonders für die Reaktion mit α -*N*-Acetamidozimtsäuremethylester **86** (Schema 2-16).^[104, 105]



Schema 2-16: Mechanismus der asymmetrischen Hydrierung von α -*N*-Acetamidozimtsäuremethylester **86** (Sv: Solvens).

Nach Bildung des aktiven Rhodiumkomplexes **89** koordiniert das Substrat **86** bidentat über die C-C-Doppelbindung und die Acetatgruppe an das Zentralatom. Die Möglichkeit zur geordneten, bidentaten Koordination erklärt die hohen Selektivitäten, die oft mit den Substraten **86** und **80** erzielt werden. Nach oxidativer Addition von Wasserstoff an den Komplex **90** entsteht der oktaedrische Komplex **91**, von dem aus die

Insertion eines Wasserstoffatoms in die olefinische Doppelbindung erfolgt. Reduktive Eliminierung zum Produkt **93** regeneriert den Rh(I)-Komplex **89**.

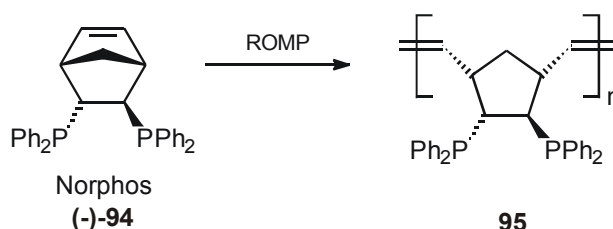
Für die Enantioselektivität werden ungewöhnliche Abhängigkeiten von den Reaktionsbedingungen beobachtet: so steigt sie in manchen Fällen mit der Temperatur bzw. mit sinkendem Wasserstoffdruck.^[104] Bei Wasserstoffdrücken ab ca. 7 bar werden auch Hydrierungen in Abwesenheit von Katalysatoren beobachtet.^[106]

Die Wiederverwertung der Katalysatoren ist möglich und in einigen Fällen durchgeführt worden, im Falle von Komplexen mit Chlorid-Gegenionen gelingt dies besser als bei Komplexen mit nichtkoordinierenden Anionen.^[106, 107] Eine weitere Schwierigkeit ist der Befund, daß die während der Katalyse gebildeten Solvenskomplexe sauerstoffempfindlicher sind, als die zu Beginn der Katalyse eingesetzten Precursor-Olefinkomplexe.^[101]

Weitere Informationen zur katalytischen asymmetrischen Hydrierung finden sich in ausgewählten Übersichtsartikeln.^[1, 97, 104]

3 Versuche zur Synthese Phosphan-funktionalisierter Polynorbornene

In der Anfangsphase der vorliegenden Arbeit sollten helicale Liganden aus Polynorbornenen dargestellt werden. Von dieser Polymerklasse sind stabile helicale Konformationen nicht bekannt, es gibt lediglich Hinweise auf geordnete Überstrukturen^[108] und eine Vorhersage aufgrund von Strukturrechnungen.^[109] Auf der Basis von eigenen Moleküldynamik-Rechnungen wurde unter anderem Norphos **94** als Monomer gewählt, das nach einer ringöffnenden Olefinmetathese-Polymerisation (ROMP) ein helicales Phosphan-substituiertes Polymer **95** ergeben sollte, welches anschließend als Ligand in der asymmetrischen Synthese getestet werden könnte (Schema 3-1).

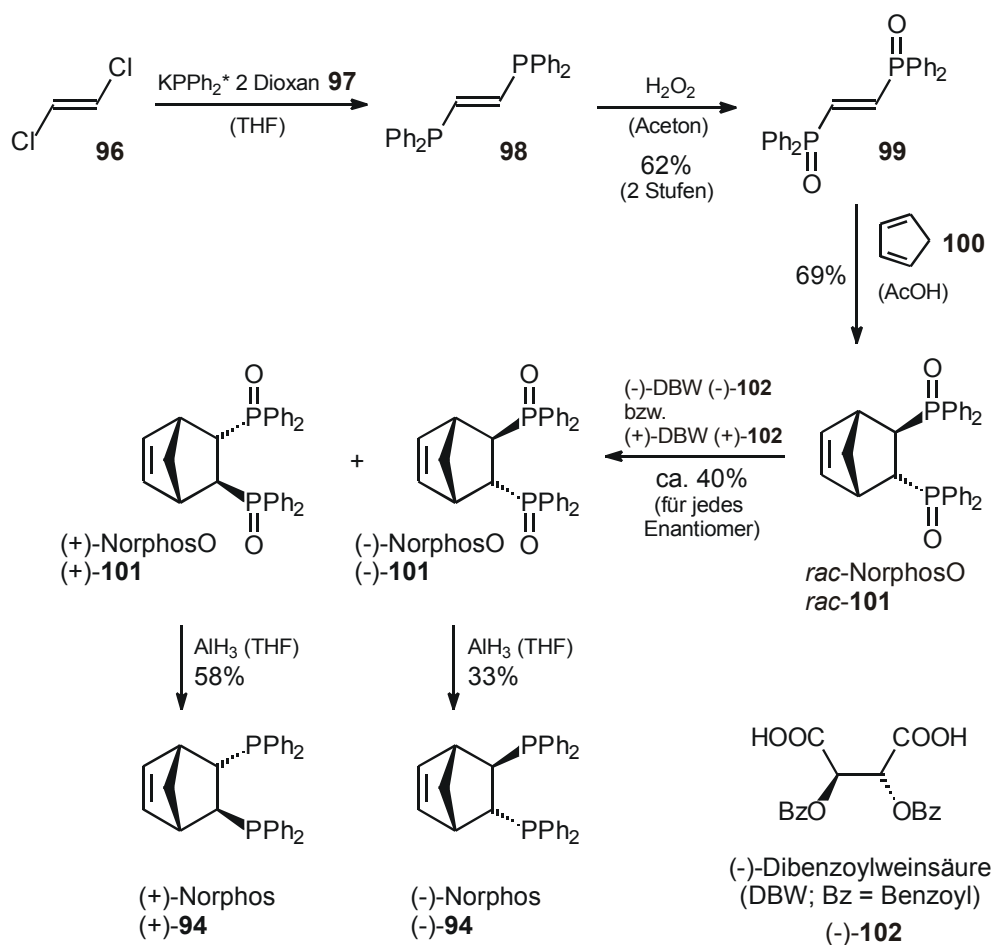


Schema 3-1: Geplanter helicaler Polynorbornen-Ligand **95** durch ringöffnende Olefinmetathese-Polymerisation von Norphos **94**.

In diesem Kapitel sollen die Ergebnisse präsentiert werden, die für die weiteren Arbeiten mit Phosphanliganden von Nutzen sein könnten.

3.1 Synthese von (+)- bzw. (-)-Norphos

Die Synthese von enantiomerenreinem Norphos ist literaturbeschrieben: Aus dem racemischen Di-Phosphanoxid **99** wird durch Diels-Alder-Reaktion mit Cyclopentadien **100** das bicyclische Diphosphanoxid **101** (NorphosO) synthetisiert, anschließend trennt man die Enantiomere durch Cokristallisation mit (-)-Dibenzoylweinsäure **102** (DBW) und reduziert zum enantiomerenreinen Diphosphan (+)- bzw. (-)-**94** (Norphos).^[110-112] Basierend auf dieser Synthesesequenz wurden einige Verbesserungen entwickelt (Schema 3-2).


 Schema 3-2: Synthese von (+)- bzw. (-)-Norphos **94**.

So traten bei der Reinigung von **98** stets Verluste durch partielle Oxidation des Phosphans durch Luftsauerstoff auf, die im nächsten Schritt ohnehin vollständig durch Reaktion mit H_2O_2 erfolgen sollte. Durch Einsatz des Rohprodukts des Diphosphans **98** ohne vorherige Reinigung in der Oxidationsreaktion konnte die Gesamtausbeute der Synthese des Diphosphanoxids **99** leicht verbessert werden. Außerdem verläuft die literaturbeschriebene Diels-Alder-Reaktion von **99** mit Cyclopentadien **100** zum racemischen NorphosO **101** unter erhöhtem Druck,^[111] sie konnte durch Zusatz von Essigsäure auch bei Normaldruck so beschleunigt werden, daß nach einem Tag vollständiger Umsatz erreicht wurde.

Die Enantiomerentrennung von NorphosO gelingt durch enantiomerendiskriminierende Cokristallisation mit (-)-Dibenzoylweinsäure **102** (DBW).^[112] Nach der Literaturvorschrift werden ethanolische Lösungen von racemischem NorphosO **101** und (-)-DBW **102** zusammengegeben, woraufhin bevorzugt das diastereomere Salz aus (-)-NorphosO und (-)-DBW auskristallisiert. Das enantiomerenangereicherte NorphosO wird daraus

nach basischer Extraktion zur Abtrennung von (-)-DBW isoliert. Eine Wiederholung dieses Schritts liefert enantiomerenreines (-)-NorphosO.

Diese Resultate konnten interessanterweise nicht immer reproduziert werden. Die anfänglichen Experimente verliefen noch wie in der Literatur beschrieben, aber nach ca. einem Jahr gelang die Enantiomerentrennung in wiederholten Experimenten nicht mehr. Obwohl die Edukte nachweislich rein waren, wurden auch nach wiederholten Trennungsschritten nur die Racemate von NorphosO **101** isoliert. Es erschien wahrscheinlich, daß das verwendete Ethanol die Ursache für die Veränderung war. Dieses wurde aus den Chemikalienausgaben in Mainz bzw. Darmstadt bezogen, möglicherweise hatte sich mit dem Ortswechsel das Vergällungsmittel verändert.

In Experimenten mit Ethanol verschiedener Reinheits- oder Wassergrade oder mit Zusatz von Methylethylketon (einem gebräuchlichen Vergällungsmittel) konnten keine Enantiomerenanreicherungen erzielt werden. Allerdings gelang die Enantiomerentrennung in einem Chloroform-Aceton-Gemisch (2:1), nach einem Trennungsschritt wurde ein *ee* von 71% erreicht. Ohne die Komponenten NorphosO und (-)-DBW im Kristallisat zu trennen, wurde das Produkt in einer Chloroform-Aceton-Mischung umkristallisiert, das erhaltene (-)-NorphosO war danach enantiomerenrein. Damit wurde nicht nur ein alternatives Lösungsmittelgemisch entdeckt, sondern die Racematspaltung vereinfacht und beschleunigt.

Der Enantiomerenüberschuß von NorphosO **101** wurde in der Literatur durch den spezifischen Drehwert bestimmt.^[112] Versuche, ihn durch NMR-Spektroskopie unter Verwendung chiraler Lanthanoid-Shift-Reagenzien zu ermitteln, schlugen fehl. Im Laufe der Arbeiten wurde allerdings entdeckt, daß sich (-)-Dibenzoylweinsäure **102** (DBW) selbst als ein chirales Shift-Reagenz für NorphosO eignet; sowohl im ¹H-NMR- als auch im ³¹P-NMR-Spektrum wird mit (-)-DBW ein enantiomerendiskriminierender Shift induziert.

In der ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde der Zusatz von 20 mol% (-)-DBW **102** bzgl. NorphosO **101** als ideal für eine maximale Signaltrennung ermittelt. Aber auch mit genau einem Äquivalent (-)-DBW wird eine Basislinientrennung im ³¹P- und bei ausgewählten Signalen im ¹H-NMR-Spektrum erreicht (Abbildung 3-1 bzw. Abbildung 3-2). Das ermöglicht eine äußerst einfache Enantiomerenanalytik, da nach jedem Schritt der Racemattrennung genau dieses 1:1-Gemisch von NorphosO und (-)-DBW erhalten wird.

Die beobachteten Signalverschiebungen in den gezeigten ^1H - bzw. ^{31}P -NMR-Spektren kommen durch Ethanol-Verunreinigungen zustande, die sich schwer aus den Kristallisaten der Enantiomerentrennung entfernen lassen; die chemischen Verschiebungen von NorphosO **101** und DBW **102** werden leicht durch polare Verunreinigungen beeinflusst.

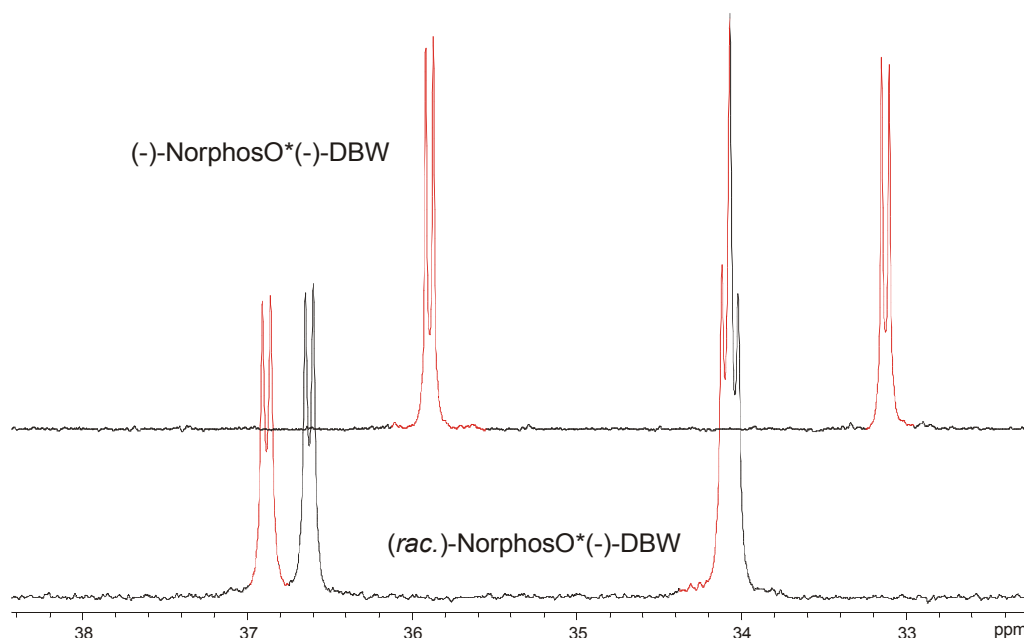


Abbildung 3-1: Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von NorphosO **101** im Addukt mit $(-)\text{-DBW}$ **102** durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie. Signalverschiebungen resultieren aus der Verunreinigung mit Ethanol (202.4 MHz, 300 K, CDCl_3).

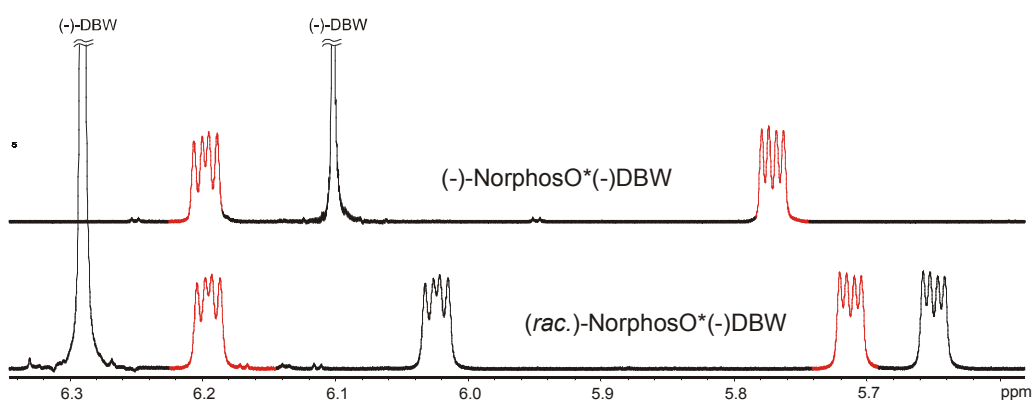


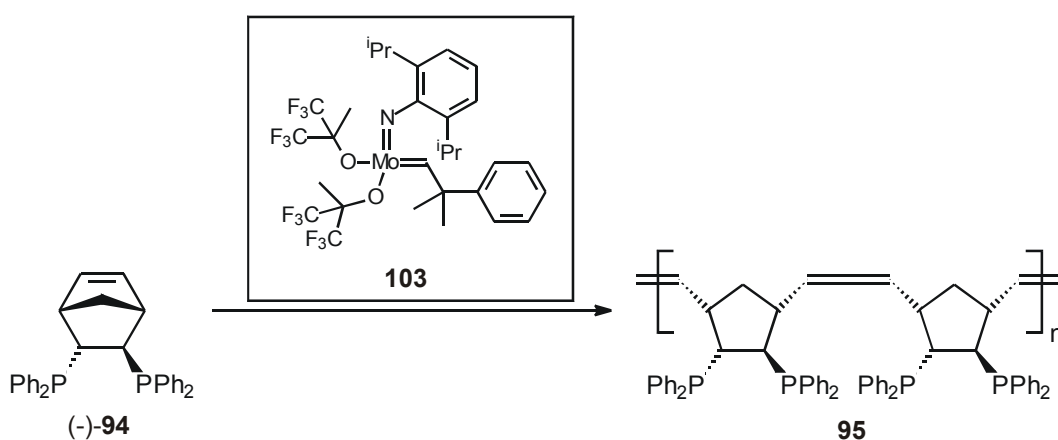
Abbildung 3-2: Bestimmung des Enantiomerenüberschusses von NorphosO **101** im Addukt mit $(-)\text{-DBW}$ **102** durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Gezeigt ist ein Ausschnitt des Spektrums, der die olefinischen Signale zeigt, im unteren Spektrum sind deutlich getrennt die Signale beider Enantiomere von NorphosO zu sehen. Signalverschiebungen resultieren aus der Verunreinigung mit Ethanol (500 MHz, 300 K, CDCl_3).

Die literaturbeschriebene Reduktion von NorphosO zum Diphosphan Norphos **94** wird mit Trichlorsilan im Autoklaven durchgeführt,^[112] diese Reaktion verläuft mit anderen

Phosphanoxiden auch bei Normaldruck erfolgreich.^[113] Eigene Experimente, NorphosO in Ermangelung eines geeigneten Autoklaven bei Raumdruck mit HSiCl_3 zu reduzieren, verliefen allerdings nur mit geringem Umsatz. Die Reduktion gelang schließlich analog zu einer Literaturvorschrift mit Alan in THF, innerhalb einer halben Stunde konnte vollständiger Umsatz erreicht werden.^[114, 115] Die dennoch relativ schlechten Ausbeuten traten durch Verluste bei der Aufarbeitung der oxidationsempfindlichen Substanz auf. Die Verbindungen (+)- bzw. (-)-Norphos **94** konnten so mit 10% bzw. 6% Gesamtausbeute aus *trans*-1,2-Dichlorethen **96** hergestellt werden.

3.2 Polymerisationsversuche und Ausblick

Die Polymerisation von enantiomerenreinem Norphos **94** sollte mit dem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Metathese-Initiator **103** des Schrock-Typs polymerisiert werden, der bevorzugt isotaktische, *cis*-verknüpfte Polynorbornene liefert (Schema 3-3).^[116] Die meisten anderen ROMP-Initiatoren führen in der Regel zu hohen Anteilen an syndiotaktischen und *trans*-verknüpften Polynorbornenen.^[117]



Schema 3-3: Geplante Synthese von *cis*- und isotaktisch verknüpftem Poly-Norphos **95**.

Aufgrund der Empfindlichkeit wurden die Polymerisationsversuche in einer Glovebox durchgeführt. In den meisten Fällen konnten aber nur unlösliche braune Verbindungen isoliert werden. Die wenigen Versuche, in denen lösliche Verbindungen erhalten wurden, konnten nicht reproduziert werden. Möglicherweise kommt es zu einer Komplexierung des Katalysators durch die Phosphangruppen des Monomers und damit zu einer Desaktivierung und zur Bildung schwerlöslicher polymerer Aggregate. Für die

Desaktivierung von ähnlichen Metathesekatalysatoren durch Phosphan-funktionalisierte Monomere gibt es Hinweise in der Literatur.^[118]

Aufgrund der alleinigen Zugänglichkeit von hochgradig isotaktischen, *cis*-verknüpften Polynorbornenen über den empfindlichen Initiator **103** und den damit verbundenen Problemen wurde diese Zielsetzung zugunsten von Polyisocyanaten aufgegeben. Diese Polymerklasse ist ohne aufwendige Metallkatalysatoren zugänglich und sollte daher die Synthese Donoratom-funktionalisierter Polymere erleichtern. Insbesondere ist ihre helicale Struktur im Gegensatz zu den Polynorbornenen gesichert und ihre optischen und chemischen Eigenschaften sind gut untersucht.

Für weitere Arbeiten mit Phosphanliganden könnten die Untersuchungen an Norphos **94** dennoch interessant sein. Die Reduktion von Phosphanoxiden mit Alan hat sich als eine gute Methode erwiesen, die gegenüber den älteren Varianten mit Silanen selektiver und schneller verläuft und in Laboratorien ohne säurestabile Autoklaven einfacher durchzuführen ist.

Die Verwendung von Dibenzoylweinsäure **102** als chiralem NMR-Shift-Reagenz könnte möglicherweise auch bei anderen Phosphanoxiden Verwendung finden. Die enantiomerendiskriminierende Wirkung von (-)-DBW ist auch bei den Oxiden anderer chiraler Diphosphane bekannt, die analog zu NorphosO durch Cokristallisation in die Enantiomere getrennt werden können.^[113, 119]

Bei Phosphanoxid-substituierten Polyisocyanaten könnte DBW eventuell für Experimente zur chiralen Induktion einer bestimmten Helixkonformation genutzt werden. Vielleicht könnten dann auch ³¹P-NMR-Spektren Aufschluß über die Helixkonformation geben, wenn der induzierte Shift auf Signale aus verschiedenen Helixsegmenten zu einer Aufspaltung führt, wie sie bei NorphosO beobachtet wurde.

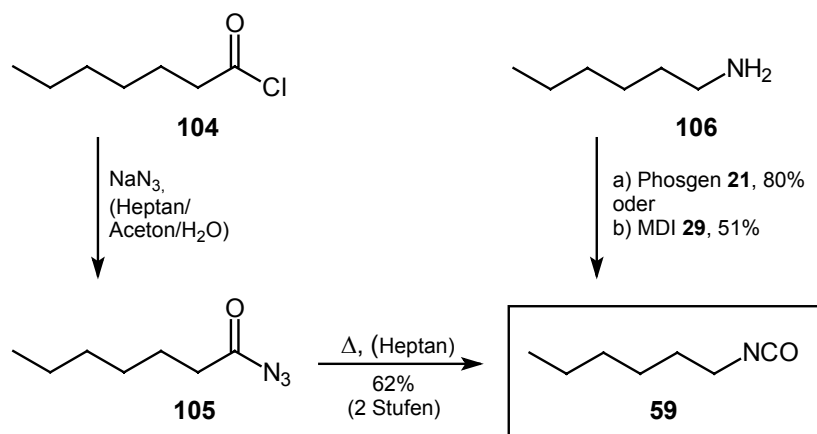
4 Poly-(hexylisocyanat)

Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, sind Polymere aus Hexylisocyanat **59** (HIC) bereits gut untersucht, sowohl Homopolymere als auch Copolymere mit anderen Isocyanaten; außerdem ist die Synthese des Monomers und dessen Polymerisation schnell und relativ einfach durchzuführen. Daher wurde HIC **59** in dieser Arbeit als Testsystem für verschiedene polymerspezifische Fragen genutzt, die für die Phosphan-funktionalisierten Poly-Alkylisocyanate von Bedeutung waren.

4.1 Synthese

4.1.1 Synthese des Monomers Hexylisocyanat

Die Herstellung von Hexylisocyanat **59** erfolgte nach bekannter Vorschrift aus Heptanoylchlorid **104** über das Säureazid **105** und anschließende Curtius-Umlagerung in 62% Gesamtausbeute (Schema 4-1).^[120] Zusätzlich wurde es versuchsweise mit zwei weiteren Methoden aus Hexylamin **106** hergestellt: Durch Reaktion mit Phosgen **21** oder mit MDI **29**.



Schema 4-1: Synthese von Hexylisocyanat **59** aus Heptanoylchlorid **104** oder Hexylamin **106**

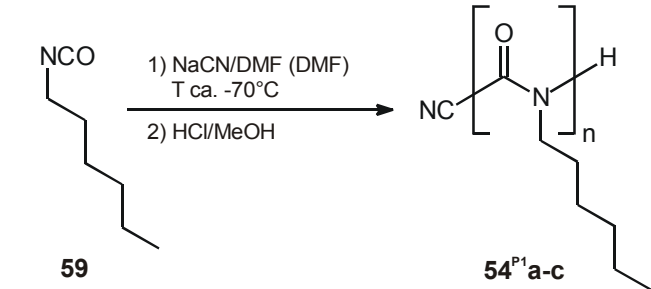
Die Methoden der Synthesen aus dem Amin **106** sind schneller durchzuführen als die aus der Säure **104**, zusätzlich wird mit der Synthese durch Phosgenolyse eine mit 80% deutlich höhere Ausbeute erreicht. Zur Synthese kleiner Substanzmengen ist diese also am Besten geeignet. Zur Herstellung größerer Substanzmengen sind die Methoden aus dem Amin **106** im Labormaßstab schwieriger durchzuführen, da verglichen mit der

ersten Methode relativ große Mengen an Lösungsmitteln und Reagenzien benötigt werden.

4.1.2 Polymerisation

Die Polymerisation von Hexylisocyanat wurde zuerst nach der „klassischen“ Methode in DMF mit einer gesättigten Lösung von NaCN in DMF als Initiator durchgeführt, die im Weiteren als **P1** bezeichnet wird.^[45] Die Resultate sind in Tabelle 4-1 aufgeführt.

Tabelle 4-1: Synthese von Poly-(hexylisocyanat) **54^{P1}a-c**: Polymerisation von Hexylisocyanat **59** mit der „klassischen“ Methode **P1** in DMF.^[a]

Methode P1:					
					
54^{P1}	mk#	Ausbeute (%)	M/I^[b]	N^[c]	PDI^[c]
a	296a	74	ca. 260	≥ 26000	≥ 4
b	296b	65	ca. 260	≥ 26000	≥ 4
c	296c	71	ca. 260	≥ 26000	≥ 4

[a] Initiator NaCN (gesättigte Lösung in DMF), Reaktionszeit 45 min., Abbruch durch Zugabe von ca. 10 eq Methanol, Reinigen durch Umfällen in Methanol; [b] Monomer-Initiator-Verhältnis; [c] Ermittelt durch GPC-Messung mit Polystyrol-Standards, daraus Berechnung von *N* mit Gleichung 4-1 aus dem unkorrigierten Zahlenmittel der Molmasse, *M_n*. Oberhalb der Ausschlussgrenze der GPC-Säulen, daher nicht exakt bestimmbar.

Durch die hohe Polymerisationsgeschwindigkeit fielen die Polymere nach Zugabe des Initiators sofort aus, nach ca. zehn Sekunden war die Reaktionsmischung vollständig erstarrt. (Die „klassische“ Methode verwendet das für die Polymere schlechte Lösungsmittel Dimethylformamid nur deswegen, weil der Initiator Natriumcyanid in kaum einem anderen aprotischen Lösungsmittel ausreichend löslich ist. Es wird eine gesättigte Lösung verwendet, deren Konzentration als 0.68%ig angegeben wird.^[45]) Nach Zugabe von HCl in Methanol zum Protonieren des anionischen Kettenendes, Isolation und Reinigung durch Umfällen wurden die Polymere in guten Ausbeuten bis zu 74% erhalten.

In Ermangelung kommerziell erhältlicher Polyisocyanat-Standards für die Kalibration der Gelpermeationschromatographie-Messungen (GPC) wurden Polystyrol-Standards

verwendet. Die daraus ermittelten Molekularmassen M entsprechen aufgrund der unterschiedlichen relativen hydrodynamischen Volumina beider Polymere nicht den wahren Werten. Sie wurden in dieser Arbeit dennoch unkorrigiert verwendet, um die synthetisierten Polymer zumindest untereinander vergleichen zu können. In Veröffentlichungen zu Polyisocyanaten ist Polystyrol ein gebräuchlicher Standard für GPC-Messungen, so daß auch Vergleiche mit Literaturdaten möglich sind.^[44, 50, 52, 121] Die Kettenlänge N der Polymere wurde aus dem Zahlenmittel der Molmasse, M_n , und dem Molekulargewicht einer Monomereinheit, M^{ME} , bestimmt (Gleichung 4-1).

$$N = \frac{M_n}{M^{ME}}$$

Gleichung 4-1: Bestimmung der Kettenlänge N der Polymere (M_n : Zahlenmittel der Molmasse aus GPC-Messungen, M^{ME} : Molmasse einer Monomereinheit).

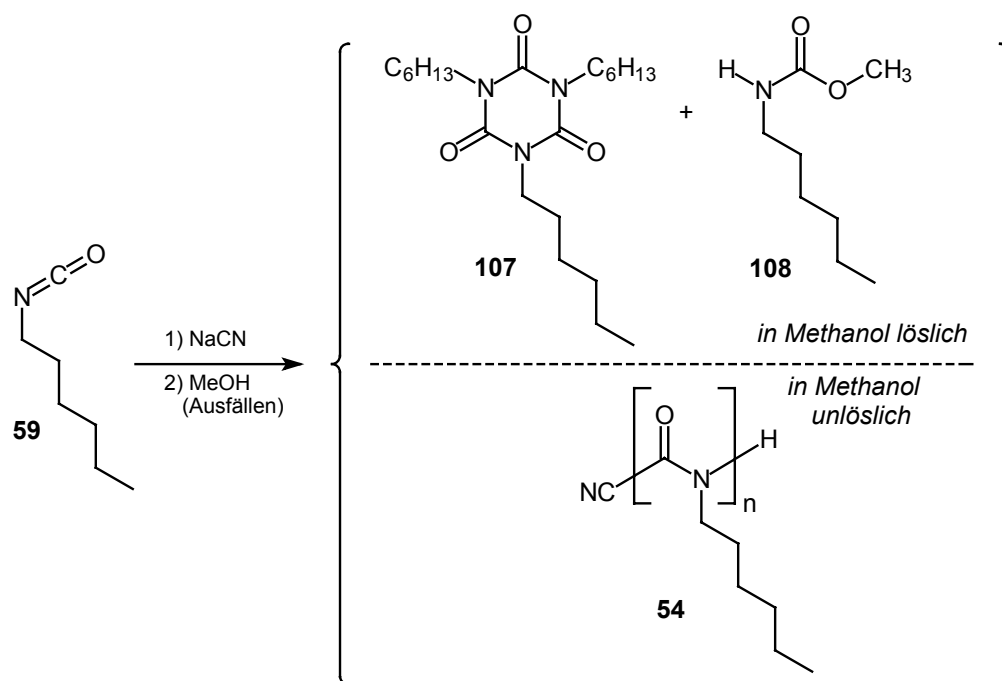
Die so bestimmten Kettenlängen und die Polydispersitätsindices der nach **P1** synthetisierten Polymere erwiesen sich als sehr hoch, sie konnten mit der zur Verfügung stehenden GPC-Anlage allerdings nicht exakt bestimmt werden, da das Molekulargewicht der Polymere oberhalb der Ausschlußgrenze lag. Für die hohen Molekulargewichtsverteilungen wird das Ausfallen der Polymere während der Reaktion verantwortlich gemacht, die stark vom Monomer-Initiator-Verhältnis abweichenden hohen Polymerisationsgrade sind ebenfalls in Übereinstimmung mit der Literatur.^[31, 46]

Im Hinblick auf die Polymerisation der Phosphan-substituierten Isocyanate war diese fehlende Kontrolle nicht wünschenswert; wie später in Kapitel 5 ausgeführt wird, zeichneten sich diese Polymere durch generell schlechtere Löslichkeit aus und sollten daher mit eher kürzeren Kettenlängen synthetisiert werden.

Es mußte also eine Polymerisationsmethode mit einem alternativen Lösungsmittel gefunden werden, das ein Ausfallen der Polyisocyanate während der Polymerisation verhindert. Eine weitere Absenkung der Reaktionstemperatur war zusätzlich wünschenswert, um die eventuell auftretende Nebenreaktion der Trimerisierung weiter zu unterdrücken. Zu diesem Zweck wurde auch der Zusatz von NaBPh₄ in Betracht gezogen, das sich aber nur in polaren Lösungsmitteln gut löst. Die Verwendung von THF erfüllte diese Anforderungen: Es erlaubt aufgrund seines Schmelzpunktes von -108.4°C die Polymerisation bei wesentlich tieferen Temperaturen als bei Verwendung von DMF und erweist sich auch bei solch tiefer Temperatur als gutes Lösungsmittel für Polyisocyanate und NaBPh₄.

Die Polymerisation von Hexylisocyanat **59** in THF mit Zusatz von NaBPh₄ war literaturbekannt.^[54] Verwendet wurde aber der Initiator Natrium-Naphthalenid, der zu einer bifunktionellen Startstruktur führt, und damit zu einem Polymer mit einem von der Hauptkettenstruktur abweichenden Mittelfragment (Schema 2-8). Da die Auswirkungen dieses Fragmentes auf die Gesamtstruktur und die optischen Eigenschaften der Polyisocyanate nicht bekannt waren, sollte ein anderer Initiator verwendet werden. Die Titan-vermittelte Polymerisation wurde nicht getestet, da aufgrund der Literaturberichte eine Inkompatibilität der Phosphan-Isocyanate mit dem Initiator als sehr wahrscheinlich eingestuft wurde. Also wurde auf Cyanid als bewährtem Initiator zurückgegriffen, der inert gegenüber den meisten funktionellen Gruppen sein sollte. Da Methoden mit Cyanid-Initiatoren in THF mit Verwendung von NaBPh₄ aber noch nicht beschrieben waren, wurden sie mit Hexylisocyanat **59** als Testsystem entwickelt.

Um die neuen Polymerisationsmethoden und deren Reaktionsverlauf beurteilen zu können, wurden nicht nur die entstandenen Polymere untersucht, sondern auch die Rückstände. Die Bestimmung der optimalen Reaktionszeit für die Polymerisation ist durch Entnahme einer Probe während der Reaktion schwierig, da sich die Probe dabei schnell aufwärmt und die Trimerisierung zur Hauptreaktion wird. Allerdings kann nach dem Ausfällen und Zentrifugieren des Polymers die überstehende Lösung, das Zentrifugat, analysiert werden: niedermolekulare Bestandteile bleiben darin gelöst. Dies sind in der Regel Trimere und Reste von nicht umgesetzten Isocyanat-Monomeren, die sich in dem verwendeten Fällungsmittel Methanol zu Methylcarbamaten umsetzen (Schema 4-2).



Schema 4-2: Produkte der Polymerisation von Hexylisocyanat **59**: Poly-(hexylisocyanat) und nach Fällung des Polymers in Methanol im Zentrifugat: Hexylisocyanat-Trimer **107** und *N*-Hexylcarbaminsäuremethylester **108**.

Im Falle der Polymerisation von Hexylisocyanat konnten das Trimer **107** und das Methylcarbammat **108** nebeneinander im ^1H -NMR nachgewiesen werden (Abbildung 4-1). Die Identifikation der Signale erfolgte durch Vergleich mit den Spektren der Reinsubstanzen (Das Trimer **107** wurde durch basischen Abbau von Poly-(hexylisocyanat) **54** mit Natriummethanolat hergestellt, das Methylcarbammat **108** durch Methanolyse des Isocyanats **59**).

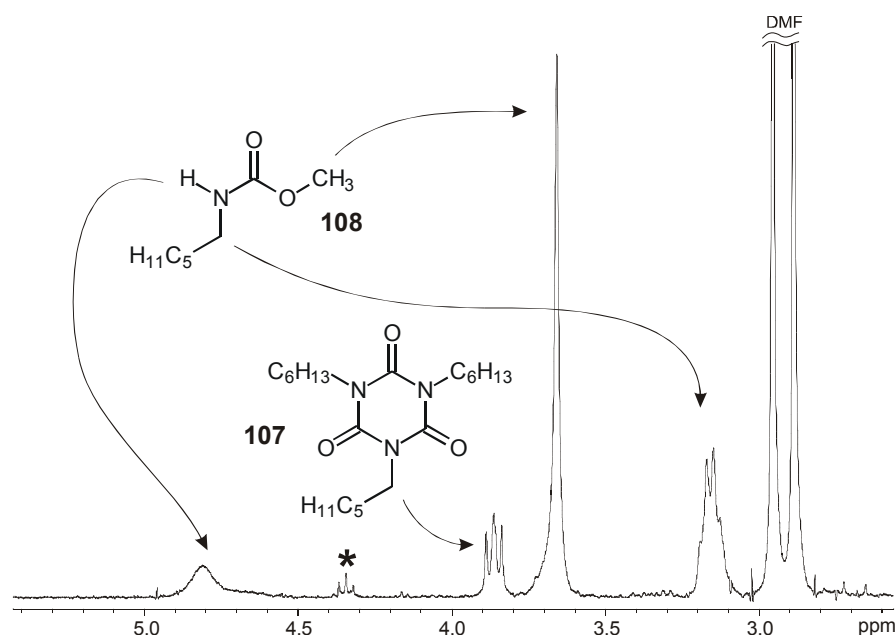


Abbildung 4-1: Nachweis des Trimers **107** und des Methylcarbamats **108** im ¹H-NMR des Zentrifugats der Polymerisation von Hexylisocyanat (**54^{P4a}**), *: nicht identifiziertes Signal (300 MHz, CDCl₃, 300 K).

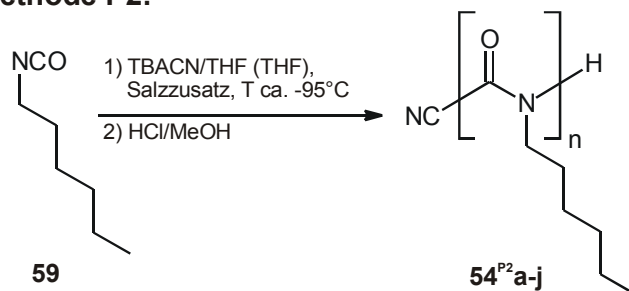
Aus den relativen Mengen von Trimer, Methylcarbamate und Polymer konnte der Umsatz der Polymerisation und das Verhältnis zur Nebenreaktion der Trimerisierung bestimmt werden. Durch diese Untersuchungen wurden für die unten beschriebenen neuen Polymerisationsmethoden optimale Reaktionszeiten bestimmt, bei der ein hoher Umsatz von Hexylisocyanat **59** bei noch nicht zu weit fortgeschrittener Trimerisierung eine gute Ausbeute an Polymer gewährleistet ist.

Im Folgenden werden die Versuchsergebnisse der neuentwickelten Polymerisationsmethoden vorgestellt:

Um das Problem der schlechten Löslichkeit von NaCN in organischen Lösungsmitteln zu umgehen, wurde zunächst das in THF und vielen anderen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Tetrabutylammoniumcyanid (TBACN) als Initiator verwendet. Da es zur anionischen Polymerisation mit TBACN keine veröffentlichten Ergebnisse gab, wurden zuerst Versuche ohne Zusatz von NaBPh₄ durchgeführt, um die Eignung als Initiator zu testen. Die Resultate der Polymerisationsversuche mit der neuen, **P2** genannten Methode sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Tabelle 4-2: Synthese von Poly-(hexylisocyanat) **54^{P2}a-j**: Polymerisation von Hexylisocyanat mit Tetrabutylammoniumcyanid, Methode **P2**.^[a]

Methode P2:



54^{P2}	mk#	Salzzusatz	Zeit (min.)	Polymer-Ausbeute (%)	Tr/Mc^[b]	M/I^[c]	N^[d]	PDI^[d]
a	345	-	33	68	91:9	48	2323	3.28
b	347	-	30	51	91:9	51	739	6.10
c	353	NaBPh ₄	160	12	0:100	102	468	1.53
d	355	NaBPh ₄	15	1	1:99	99	n.b.	n.b.
e	361	Bu ₄ NBr	22	47	38:62	102	3920/298 ^[e]	1.42/1.75 ^[e]
f	369	Bu ₄ NBr	21	73	79:21	103	2894	4.57
g	371	Bu ₄ NBr	30	79	32:68	125	5204	2.27
h	363	(Bu ₄ N)(BPh ₄)	17	75	68:32	125	1256	3.50
i	365	(Bu ₄ N)(BPh ₄)	34	63	79:21	102	3331	5.12
j	367	(Bu ₄ N)(BPh ₄)	60	23	82:18	102	13480/589 ^[e]	2.67/1.27 ^[e]

[a] Initiator Tetrabutylammoniumcyanid in THF, Salzzusatz: 10 eq bezüglich Initiator, Temperatur -88 bis -93°C, Abbruch mit methanolischer HCl, Reinigung durch Umfällen in Methanol; [b] Trimer-Methylcarbamate-Verhältnis (**107:108**) im Zentrifugat; [c] Monomer-Initiator-Verhältnis; [d] Ermittelt durch GPC-Messung mit Polystyrol-Standards, daraus Berechnung von *N* mit Gleichung 4-1 aus dem unkorrigierten Zahlenmittel der Molmasse, *M_n*; [e] bimodal (GPC).

Nach einer kurzen Reaktionszeit von ca. einer halben Stunde wurde Poly-(hexylisocyanat) **54^{P2}a** und **54^{P2}b** in mittleren Ausbeuten erhalten, die Initiation mit TBACN verlief also erfolgreich. Es schien allerdings keinerlei Kontrolle über das Molekulargewicht und den PDI möglich, beide Ansätze wurden unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt und ergaben sehr unterschiedliche Polymere. Daher wurde in den nächsten Versuchen mit dem Zusatz organischer Salze experimentiert.

Auffällig sind die schlechten Ausbeuten bei Verwendung von NaBPh₄ als Salzzusatz (**54^{P2}c**, **54^{P2}d**). Sie können mit dem Entstehen und Ausfallen von NaCN erklärt werden, das in THF schlecht löslich ist, dadurch wird der Initiator aus der Lösung entfernt. Tatsächlich wurde kurz nach der Zugabe des Initiators eine Trübung beobachtet, die nicht wie sonst bei einem Ausfällen der Polymere mit einer Viskositätssteigerung einherging. Die Unterdrückung der Trimerisierung durch NaBPh₄ bestätigte sich

allerdings: in der nach dem Ausfällen des Polymers überstehenden Lösung konnten nur Spuren von Trimeren gefunden werden.

Um das Cyanid-Anion lange genug in Lösung zu halten, bis es die Polymerisation initiiert hat, wurde der Zusatz anderer Salze getestet. Die Verbindungen Tetrabutylammoniumbromid und Tetrabutylammonium-tetraphenylborat haben dieselben organischen Kationen wie der Initiator und sollten dessen Ausfallen daher verhindern. Ihre Verwendung (**54^{P2e}** bis **j**) brachte allerdings keinen deutlichen Vorteil gegenüber der Polymerisation ohne Salzzusatz, die Trimerisierung wurde nur unvollständig unterdrückt und es konnte keine Kontrolle über Molekulargewicht und PDI erreicht werden. Zur Stabilisierung des anionischen Kettenendes sind die nicht-kordinierenden Kationen also nicht geeignet.

Die beobachteten bimodalen Verteilungen der Polymere **54^{P2e}** und **54^{P2j}** in den GPC-Messungen könnten dadurch zustande gekommen sein, daß die Initiierungs- und Polymerisationsgeschwindigkeiten sehr viel höher sind als die Geschwindigkeit, mit der Monomere und Initiator zusammengegeben werden können. Dafür sprechen die generell sehr kurzen Reaktionszeiten bei guten Ausbeuten wie zum Beispiel bei **54^{P2f}** oder **54^{P2h}**. Oft wurde schon nach Zugabe des ersten Tropfens der Initiatorlösung eine starke Zunahme der Viskosität beobachtet. Durch eine ungleichmäßige Zugabe oder eine ungleichmäßige Vermischung im Reaktionsgefäß könnte die Polymerisation „schubweise“, also zeitversetzt, gestartet worden sein.

Es wird deutlich, daß Methode **P2** weniger gut geeignet ist. Zwar initiiert TBACN erfolgreich die Polymerisation, aber das System erlaubt keinerlei Kontrolle über die Kettenlänge und die Molekulargewichtsverteilung.*

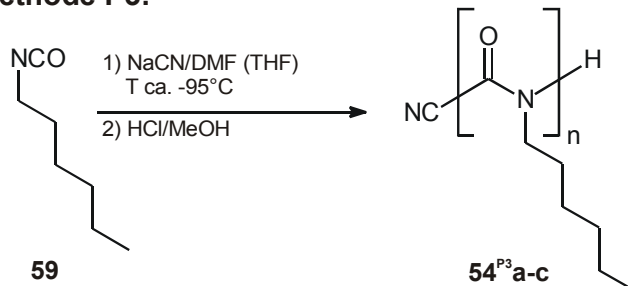
Als nächstes wurde daher wieder auf Natriumcyanid zurückgegriffen. Als Initiatorlösung wurde Na¹³CN in DMF verwendet, als Reaktionslösungsmittel THF. Das isotoopenreine Natriumcyanid wurde verwendet, um später durch Startgruppenanalyse mit Hilfe von ¹³C-NMR-Spektroskopie eine alternative Bestimmung der Kettenlänge durchführen zu können (Kapitel 4.2.1). Um die Konzentration des Initiators sicherer bestimmen zu können, wurde nicht die gesättigte Lösung verwendet, sondern eine

* Erst nach der Auswertung dieser Experimente wurde in einem Artikel von Green und Mitarbeitern die Bemerkung gefunden, daß die Verwendung von Alkylammoniumcyaniden zu schlechten Ergebnissen führte, die nicht veröffentlicht wurden. [46]

verdünnte, ca. 0.04 molare. Die Resultate dieser **P3** genannten Methode sind in Tabelle 4-3 angezeigt.

Tabelle 4-3: Synthese von Poly-(hexylisocyanat) **54^{P3}a-c**: Polymerisation von Hexylisocyanat mit Natriumcyanid, Methode **P3**^[a].

Methode P3:



54^{P3}	mk#	Zeit (min.)	Polymer- Ausbeute (%)	Tr:Mc^[b]	M/I^[c]	N^[d]	PDI^[d]
a	623	64	69	42:58	99	1467	1.53
b	tk3	90	63	68:32	100	1215	1.37
c	tk4	90	68	50:50	203	1712	1.54

[a] Initiatorlösung Na¹³CN in DMF, Lösungsmittel THF, Temperatur -90 bis -95°C, Abbruch mit methanolischer HCl, Reinigung durch Umfällen in Methanol; [b] Trimer-Methylcarbammat-Verhältnis (**107:108**) im Zentrifugat; [c] Monomer-Initiator-Verhältnis; [d] Ermittelt durch GPC-Messung mit Polystyrol-Standards, daraus Berechnung von *N* mit Gleichung 4-1 aus dem unkorrigierten Zahlenmittel der Molmasse, *M_n*.

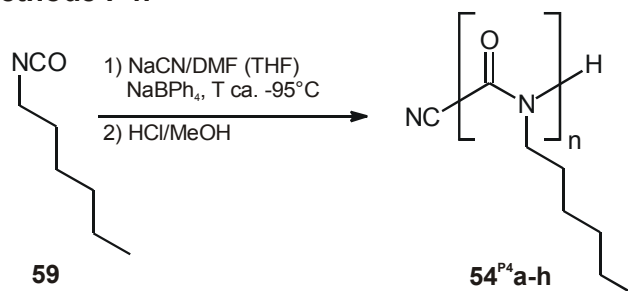
Die durchweg guten Ausbeuten in gleicher Größenordnung wie mit der Methode **P1** zeigen, daß der Initiator NaCN lange genug in Lösung bleibt um die Polymerisation zu initiieren. Die kleine Menge DMF reicht offenbar, um ausreichende Löslichkeit im Reaktionslösungsmittel THF zu gewährleisten. Gegenüber der Polymerisationsmethode in DMF als alleinigem Lösungsmittel (**P1**) zeigte sich eine deutliche Verbesserung, die Polymere wurden mit wesentlich verbesserter Kontrolle über das Molekulargewicht erhalten. Die Polymerketten sind zwar immer noch deutlich länger als nach dem Monomer-Initiator-Verhältnis zu erwarten wäre, aber auch deutlich kürzer als mit den Polymerisationen in DMF. Dafür ist offensichtlich der Wechsel des Reaktionslösungsmittels verantwortlich: das für Poly-HIC gute Lösungsmittel THF verhindert ein rasches Ausfallen der entstehenden Polymerketten. Tatsächlich beobachtet man mit dieser Methode erst nach einigen Minuten eine leichte Trübung der Reaktionsmischung.

Die Analytik der Zentrifugate zeigte, daß die Trimerisierung immer noch eine wesentliche Konkurrenzreaktion darstellt. Um diese zu unterdrücken und eine noch bessere Kontrolle über das Molekulargewicht zu ermöglichen, wurde der Zusatz von

NaBPh₄ unter ansonsten gleichen Bedingungen getestet. Die Resultate dieser **P4** genannten Methode sind in Tabelle 4-4 angezeigt.

Tabelle 4-4: Synthese von Poly-(hexylisocyanat) **54^{P4}a-h**: Polymerisation von Hexylisocyanat mit Natriumcyanid in Gegenwart von NaBPh₄, Methode **P4**^[a].

Methode P4:



54^{P4}	mk#	Zeit (min.)	Polymer- Ausbeute (%)	Tr:Mc^[b]	M/I^[c]	N^[d]	PDI^[d]
a	625	66	68	29:71	95	637	1.86
b	583	63	41 ^[e]	95:5	100	714	1.32
c	585	63	62	n.b.	197	912	1.40
d	tk6	90	86	89:11	50	434	1.24
e	tk7	90	68	75:25	100	834	1.32
f	tk8	90	66	4:96	200	1467	1.53
g	tk17	90	85	55:45	503	2482	1.64
h	tk20	90	67	6:94	996	2549	1.70

[a] Initiatorlösung Na¹³CN in DMF, Lösungsmittel THF, , Temperatur -89 bis -97°C, Abbruch mit methanolischer HCl, Reinigung durch Umfällen in Methanol; [b] Trimer-Methylcarbamate-Verhältnis (**107:108**) im Zentrifugat; [c] Monomer-Initiator-Verhältnis; [d] Ermittelt durch GPC-Messung mit Polystyrol-Standards, daraus Berechnung von *N* mit Gleichung 4-1 aus dem unkorrigierten Zahlenmittel der Molmasse, *M_n*; [e] Verluste von ca. 50% bei der Aufarbeitung

Im Vergleich mit der Polymerisationsmethode **P3** fällt die verbesserte Kontrolle über das Molekulargewicht auf, die Polymere sind bei gleichem Monomer-Initiator-Verhältnis etwa nur halb so lang wie die nach **P3** hergestellten. Die Polydispersitätsindizes und der Anteil an Trimeren im Zentrifugat wurden durch den Salzzusatz nicht verbessert. Auch die Ausbeuten blieben in etwa gleich, nur durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 90 min. konnten sie leicht erhöht werden, in Einzelfällen gelangen Verbesserungen auf 80%.

4.2 Analytik der Polymere

4.2.1 Bestimmung der Kettenlänge durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Die Bestimmung des Molekulargewichts (M) und der Molekulargewichtsverteilung (PDI) der Polymere erfolgte wie oben erläutert durch GPC-Messungen mit Polystyrol-Kalibrationsstandards. Durch das unterschiedliche hydrodynamische Volumen der in „random coil“ Struktur vorliegenden Polystyrol-Ketten und der stäbchenförmigen Polyisocyanate sind die daraus erhaltenen Werte allerdings nicht direkt für die Bestimmung der absoluten Kettenlänge (N) geeignet.

Für Polyisocyanate mittlerer Kettenlängen wurde ein Korrekturfaktor für den Vergleich mit Polystyrol in GPC-Messungen ermittelt, die untersuchten Polyisocyanate erschienen etwa fünfmal größer, als Polystyrol gleichen Molekulargewichts.^[63] Für Polymere kurzer Kettenlängen und besonders für strukturell unterschiedliche Polymere, wie die geplanten Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanate, ist dieser Faktor allerdings nicht uneingeschränkt anwendbar. Der Unterschied zwischen stäbchenförmigen und in „random coil“ Konformation vorliegenden Polymeren sollte sich für kürzer werdende Kettenlängen schließlich nivellieren, Korrekturfaktoren können daher nur für einen Kettenlängenbereich angegeben werden.

Daher wurde eine unabhängige Methode entwickelt, mit der die Kettenlänge bestimmt werden kann, ohne eigene Kalibrationsstandards herstellen zu müssen. Dazu wurde die Startgruppenanalyse mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht, da das Signal der Cyanid-Gruppe im Polymer eine charakteristische chemische Verschiebung von ca. 110-120 ppm aufweisen sollte,^[122] die eine Überlappung mit anderen Signalen unwahrscheinlich erscheinen ließ. Da Na^{13}CN kommerziell erhältlich ist, war damit eine einfache Möglichkeit gegeben, das Signal so zu verstärken, daß es in Polymeren mit kurzer bis mittlerer Kettenlänge im NMR detektierbar wurde. Darüber hinaus konnten so die bereits etablierten Polymerisationsmethoden mit NaCN als Initiator unverändert angewandt werden.

Routinespektren der ^{13}C -NMR-Spektroskopie erlauben in der Regel keine Quantifizierung. Wegen der geringen natürlichen Häufigkeit des ^{13}C -Isotops und seiner niedrigen Nachweisempfindlichkeit, verglichen mit ^1H , werden Meßtechniken verwendet, die möglichst schnell eine möglichst große Signalintensität erreichen. Zum einen wird zur Verkürzung der Meßzeit die Wartezeit (delay) zwischen zwei

aufeinanderfolgenden Pulsen kurz gehalten. Dadurch kommt das Spinsystem nicht mehr durch Relaxation ins Gleichgewicht und die Integrale werden fehlerhaft, besonders Kerne mit langen Relaxationszeiten geben schwächere Signalintensitäten. Zum anderen werden Routine- ^{13}C -NMR-Spektren mit ^1H -Breitbandentkopplung aufgenommen, dadurch werden die Signale durch den Kern-Overhauser-Effekt (NOE) verstärkt. Die Verstärkung ist abhängig von der Zahl der direkt gebundenen H-Atome und damit in der Regel nicht für alle Kohlenstoffkerne eines Spinsystems gleich.

Zur quantitativen Bestimmung der ^{13}C -Signalintensitäten sind daher folgende Maßnahmen erforderlich:^[123]

- Das Unterdrücken des NOE-Effektes durch ein *invers gated decoupling* Experiment
- Ein Delay zwischen den einzelnen Pulsen von $D_1 \geq 5 \cdot T_1$
- Die Bestimmung der Relaxationszeit T_1 für die beobachteten Kerne

Zur Bestimmung der Relaxationszeit wurde ein *inversion recovery* Experiment mit dem Polymer **54^{P4}d** durchgeführt (Abbildung 4-2). Dargestellt sind Experimente mit variabler Verweilzeit τ nach dem 180° -Puls. Die Signalintensitäten zu Beginn des Experiments (I_0) sind allesamt negativ und von ihrem Betrag her maximal. Mit steigender Verweilzeit τ findet durch zunehmende Relaxation ein Nulldurchgang und schließlich ein Wiederaanwachsen des Signals auf den ursprünglichen, aber jetzt positiven, Betrag statt.

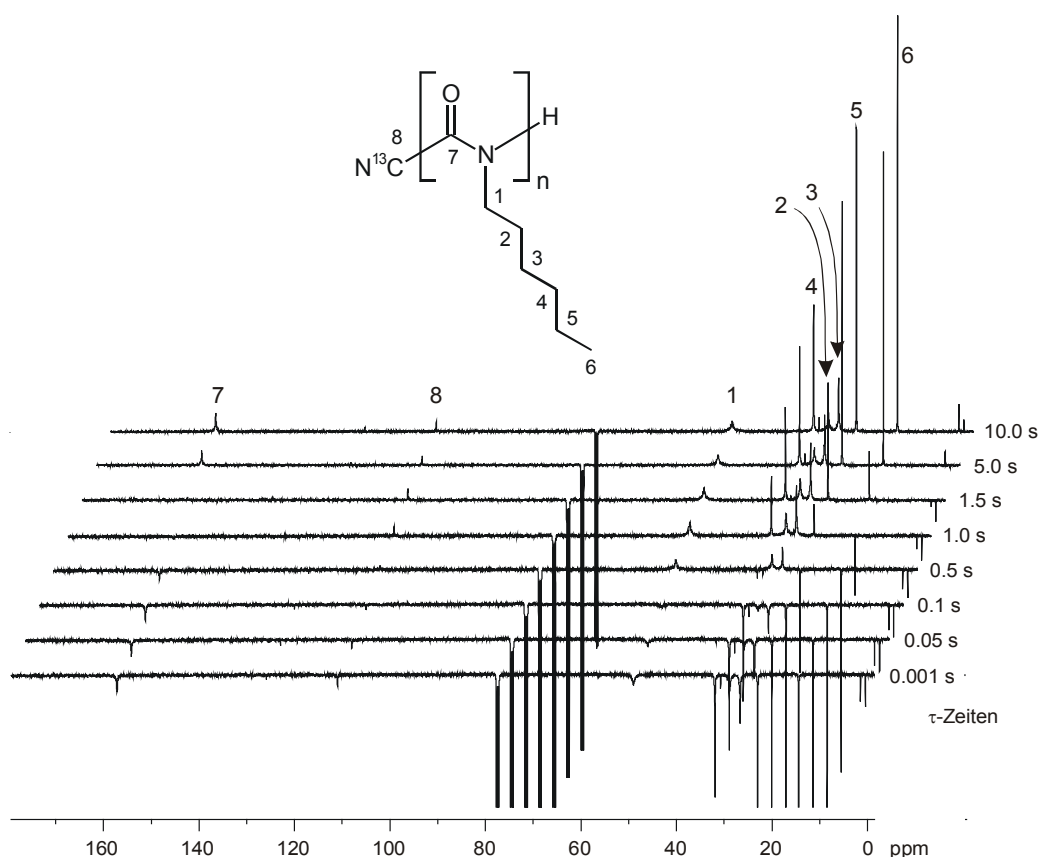


Abbildung 4-2: Inversion Recovery Experiment mit Poly-(hexylisocyanat) **54** zur Bestimmung der T_1 -Zeiten (**54**^{P4}**d**, 125.77 MHz, 300 K, CDCl₃, D_1 = 30s, je 800 Pulse).

Die T_1 -Zeiten für jeden Kern können jetzt aus den Intensitäten I_τ jedes Signals in Abhängigkeit von der τ -Zeit ermittelt werden. Durch Auftragen von $\ln(I_0 - I_\tau)$ gegen τ erhält man mit Gleichung 4-2 die T_1 -Zeiten für jeden Kern aus der Steigung der erhaltenen Geraden. ^[124]

$$\ln(I_0 - I_\tau) = \ln 2I_0 - \frac{\tau}{T_1}$$

Gleichung 4-2: Bestimmung der T_1 -Zeit aus den Signalintensitäten bei unterschiedlichen τ -Zeiten.

Die Zuordnung der Kerne erfolgte durch Vergleich mit Literaturangaben^[125] und entspricht den Erwartungen, daß die Relaxationszeiten der Kerne in der Seitenkette mit zunehmendem Abstand von der Hauptkette und damit zunehmender Beweglichkeit länger werden und die Signale schärfer. Die so ermittelten Relaxationszeiten sind in Abbildung 4-3 angegeben.

Durch die bekannten T_1 -Zeiten konnten jetzt *invers-gated-decoupling*-Experimente durchgeführt werden, bei denen das minimale Relaxationsdelay zwischen zwei Pulsen

(D_1 -Zeit) durch die Beziehung $D_1 \geq 5 \cdot T_1$ gegeben ist. Um korrekte Intensitäten *aller* beobachteten Kerne von Poly-HIC **54** zu erhalten, wurde die D_1 -Zeit mit 12.5 s auf die Relaxationszeit der terminalen Methylgruppe (C^6) abgestimmt, die mit 2.55 s die längste T_1 -Zeit aufweist (Abbildung 4-3).

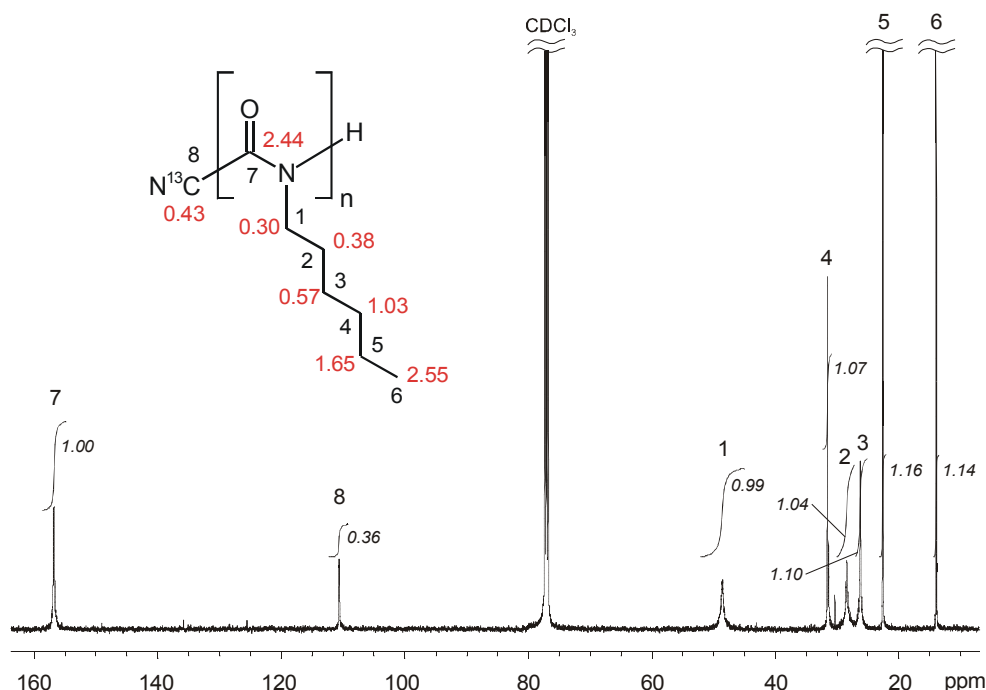


Abbildung 4-3: *Invers gated decoupling* ^{13}C -NMR von **54**^{P4}d: Zuordnung der Kerne, Integralwerte der Signale (*kursiv*) und aus dem *inversion recovery experiment* bestimmte Relaxationszeiten T_1 (rot) in Sekunden (125.77 MHz, 300 K, CDCl_3 , $D_1 = 12.5$ s, 4263 Pulse).

Zur Bestimmung der Kettenlänge der Polymere wurden die Signalintensitäten der Carbonylgruppen der Polymerhauptkette (C^7) und der Cyanid-Startgruppe (C^8) miteinander ins Verhältnis gesetzt. Da die Häufigkeit von ^{13}C im Monomer HIC **59** der natürlichen (1.10%) entspricht und im verwendete Na^{13}CN laut Massenspektrometrie >99%, ergab sich für die Kettenlänge der Polymere die in Gleichung 4-3 angegebene Beziehung.

$$N^{13\text{C}} = \frac{I(C^7)}{0.011 \times I(C^8)}$$

Gleichung 4-3: Bestimmung der Kettenlänge $N^{13\text{C}}$ von mit Na^{13}CN -initiierten Polyisocyanaten aus dem Verhältnis der mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie gewonnen Intensitäten der Kerne C^7 und C^8 .

Mit dieser Methode wurden nun die Kettenlängen ausgewählter Polymere bestimmt und die erhaltenen Werte mit den aus GPC-Messungen erhaltenen verglichen (Tabelle 4-5).

Die ^{13}C -NMR-Spektren von Polymeren mit Kettenlängen $N^{13\text{C}}$ über etwa 800 konnten nicht mehr ausgewertet werden, da das Cyanid-Signal (C^8) bereits zu klein ist, um korrekt integriert werden zu können.

Tabelle 4-5: Vergleich der aus GPC-Messungen und aus ^{13}C -NMR-Spektren gewonnenen Kettenlängen von Poly-(hexylisocyanat) 54.

54^{P4}	mk#	N^{GPC} [a]	$N^{13\text{C}}$ [b]	$N^{\text{GPC}} / N^{13\text{C}}$
d	tk6	434	267	1.6
e	tk7	834	433	1.9
f	tk8	1467	758	1.9

[a] Ermittelt durch GPC-Messung mit Polystyrol-Standards, daraus Berechnung von N mit Gleichung 4-1 aus dem unkorrigierten Zahlenmittel der Molmasse, M_n ; [b] Aus ^{13}C -NMR-Spektren nach Gleichung 4-3.

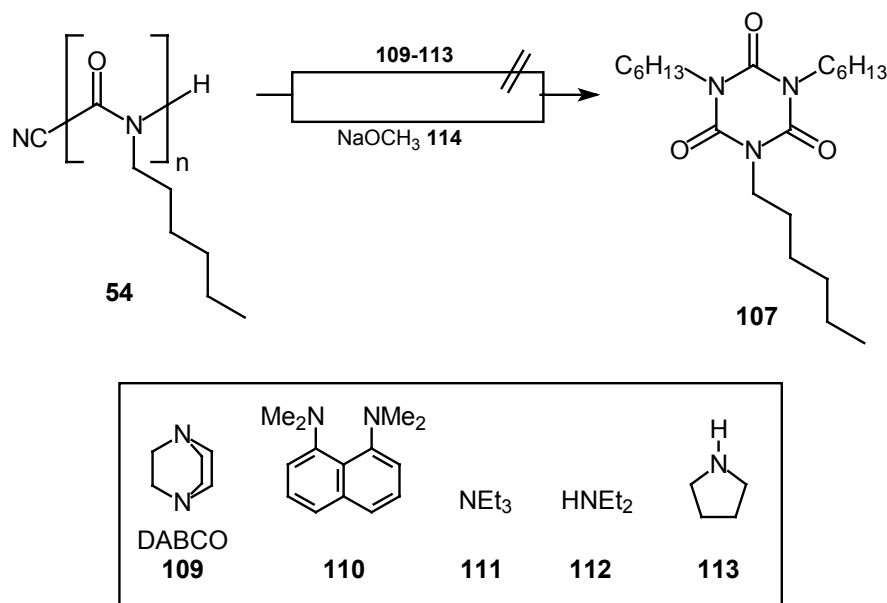
Die durch GPC-Messungen erhaltenen Kettenlängen N sind deutlich größer als die durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie erhaltenen, dies entspricht den Erwartungen, da die stäbchenförmigen Polyisocyanate aufgrund ihres hydrodynamischen Volumens in der GPC länger erscheinen als die verwendeten Polystyrolstandards mit „random coil“ Struktur.

Wie man deutlich sieht, werden mit dieser Methode Werte erhalten, die reproduzierbar ein sehr exaktes Verhältnis zu den mit GPC ermittelten Werten aufweisen ($N^{\text{GPC}}/N^{13\text{C}}$). Dieses liegt bei etwa zwei und damit deutlich unter dem mit etwa fünf ermittelten Faktor von Zentel und Mitarbeitern, der aber aufgrund der unterschiedlichen Auswertung und der untersuchten höheren Molekularmassen nicht direkt vergleichbar ist.^[63] Ihre Untersuchungen erstreckten sich nur auf Polyisocyanate von Kettenlängen oberhalb $N \approx 700$, wohingegen die hier untersuchte Methode nur für Kettenlängen unterhalb dieser Größe Anwendung findet.

Mit weiteren Daten sollte sich mit dieser neuen Methode ein exakter Korrekturfaktor berechnen lassen, der die Bestimmung der genauen Molekularmasse von Polyisocyanaten aus GPC-Messungen mit Polystyrol-Standards gestattet. Eine Beschränkung erfährt diese Methode lediglich durch die erwähnte Begrenzung auf mittlere Kettenlängen und durch die langen Meßzeiten von über 12 Stunden, die nötig sind, um ein gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erhalten. Eine weitere Erhöhung der Probenkonzentration war generell nicht möglich, da die Abfüllung der Proben durch die zunehmende Viskosität der Polymerlösungen dann problematisch wurde.

4.2.2 Stabilität von Poly-(hexylisocyanat)

Die Instabilität von Polyisocyanaten gegenüber Basen aufgrund des einsetzenden Abbaus zu Trimeren ist prinzipiell bekannt, aber bislang nicht systematisch untersucht worden. Um die Toleranz gegenüber potentiellen Substraten in Reaktionen nach der Polymerisation zu untersuchen, wurden Lösungen von Poly-(hexylisocyanat) **54** mit einem Überschuß an verschiedenen Basen zusammengegeben und ein eventuell einsetzender Abbau NMR-spektroskopisch verfolgt (Schema 4-3).



Schema 4-3: Untersuchungen zur Basenstabilität von Poly-(hexylisocyanat) **54**.

Die entstehenden niedermolekularen Trimere **107** sind durch ihre scharfen, gut aufgelösten Signale eindeutig neben den breiten, unaufgelösten Signalen des Polymers zu identifizieren. Im Falle der Amine **111-113** konnte über zwei Tage kein Abbau beobachtet werden. Zwei der Proben, die den „Protonenschwamm“ **110** bzw. Diethylamin **112** enthielten, wurden zusätzlich für drei Stunden auf 55°C erhitzt, ohne daß ein Abbau eintrat. Natriummethanolat **114** dagegen führte zu einem Abbau des Polymers innerhalb von wenigen Minuten, der visuell leicht durch die rasch abnehmende Viskosität der Polymerlösung zu verfolgen war und durch das ¹H-NMR-Spektrum bestätigt wurde.

Diese Ergebnisse waren für die vorliegende Arbeit sehr wichtig, da die Verwendung von Aminen zusammen mit den polymeren Liganden geplant war. Die asymmetrische Heck-Reaktion wird mit einem Überschuß an Base wie z.B. Triethylamin **111** oder Protonenschwamm **110** durchgeführt und die Boran-Schutzgruppe für Phosphane wird

mit Basen wie DABCO **109** entfernt. Diese Experimente sollten daher mit Polyalkylisocyanaten ohne das Auftreten von Abbaureaktionen durchführbar sein. Der leichte Abbau durch Natriummethanolat wurde in dieser Arbeit zu analytischen Zwecken ausgenutzt, da die resultierenden Trimere zur Analytik von Copolymeren nützlich sind.

4.3 Zusammenfassung

Am Testsystem Poly-(hexylisocyanat) **54** wurden zwei neue Polymerisationsmethoden entwickelt, die eine deutliche Verbesserung zur „klassischen“ Methode der Polymerisation in DMF darstellen. Durch Verwendung von THF als Reaktionslösungsmittel und Natriumcyanid in DMF als Initiator konnte eine stark verbesserte Kontrolle über das Molekulargewicht und den PDI der Polymere erreicht werden (Methode **P3**). Durch Zusatz von NaBPh₄ zur Polymerisationsreaktion konnte diese Kontrolle nochmals leicht verbessert werden (Methode **P4**). Die Methoden lieferten die Polymere in guten Ausbeuten und mit nur geringem zusätzlichem präparativen Aufwand, verglichen z.B. mit den Titan-vermittelten lebenden Polymerisationen.

Anhand der Polymerisation von Hexylisocyanat wurden Analysemethoden zur Untersuchung des Polymerisationsverlaufs entwickelt, die für die im Folgenden beschriebenen Polymerisationen von Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanaten genutzt wurden.

Es wurde eine neuartige Methode zur Bestimmung der Kettenlänge von Polyisocyanaten durch Startgruppenanalyse mittels quantitativer ¹³C-NMR-Spektroskopie entwickelt. Die Einführung einer ¹³C-markierten Cyanid-Startgruppe ermöglichte die Bestimmung des Polymerisationsgrades, ohne daß die bekannte Polymerisationsdurchführung verändert werden mußte. Trotz der vergleichsweise hohen Kosten für das isotoopenreine Na¹³CN sind die Kosten pro Polymerisation doch relativ niedrig, für 1 g Poly-(hexylisocyanat) der Kettenlänge 100 werden etwa 4 mg Na¹³CN im Wert von ca. 0.9 € benötigt.^[126]

Schließlich wurden mit den erhaltenen Polymeren Untersuchungen zur Basenstabilität durchgeführt, auf deren Grundlage Reagenzien für die folgenden Arbeiten gewählt werden konnten.

5 Phosphan-funktionalisierte Polyisocyanate

Für ein rationales Design von helical-chiralen Polyisocyanat-Liganden sollte der Einfluß der folgenden Strukturparameter auf die Selektivität in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse geklärt werden (Abbildung 5-1):

- Abstände der Donoratome von der Hauptkette und untereinander (**a**, **b**)
- Anzahl der Donoratome pro Monomerbaustein (**a**, **d**)
- Koordinationsgeometrie: Die Koordination des Zentralatoms an die Donoratome erfolgt:
 - monodentat zu einer Monomereinheit (**a** und **b**)
 - bidentat zu zwei Monomereinheiten (**c**)
 - bidentat zu einer Monomereinheit (**d**)

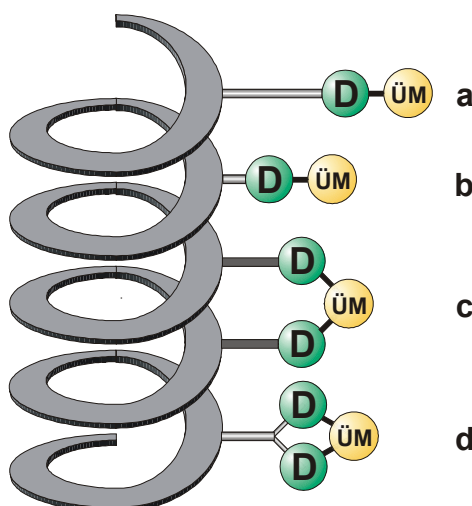


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Strukturparameter helicaler Liganden: 1) Unterschiedlicher Abstand von der Polymerhauptkette: **a** und **b**; 2) Monodentate Komplexierung eines Metalls: **a**, **b**; 3) Bidentate Komplexierung durch zwei Monomereinheiten: **c**; 4) Bidentate Komplexierung durch eine Monomereinheit: **d**.

Diese unterschiedlichen Koordinationsmodi sind vor allem in der Struktur der Monomere begründet. *Alkyl*-isocyanate sind daher attraktive Monomere, da sowohl lineare als auch verzweigte Alkylisocyanate in variablen Kettenlängen mit terminalen Donoratomen präparativ gut zugänglich erscheinen. Zur Synthese und Polymerisierbarkeit von Phosphan-substituierten Alkylisocyanaten waren allerdings noch keine Untersuchungen bekannt. In der vorliegenden Arbeit, die erstmalig dieses Gebiet bearbeitete, sollten zunächst einfache und präparativ leicht zugängliche Monomere untersucht werden, daher wurden monodentate Isocyanate verwendet. Mit solchen

Monomeren erschien eine helixwindungsübergreifende Komplexierung möglich (Fall **c**) und eine Untersuchung zum Einfluß des Abstandes von der Polymerhauptkette (Fall **a** und **b**). Die Wahl fiel auf die linearen monodentaten Isocyanate 2-(Diphenylphosphan)-ethylisocyanat **115** und 3-(Diphenylphosphan)-propylisocyanat **116** (Abbildung 5-2).

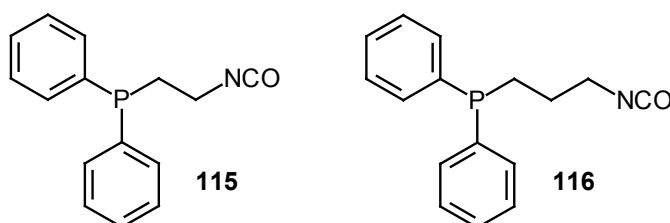


Abbildung 5-2: Zielverbindungen: Phosphan-funktionalisierte Alkyl-Isocyanat-Monomere **115** und **116**.

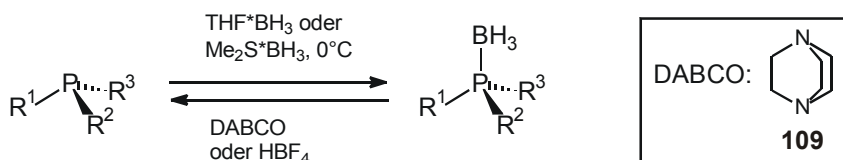
In der Syntheseplanung erschien es sinnvoll, die empfindliche und reaktive Isocyanat-Funktionalität mit der letzten Stufe in der Reaktionssequenz einzuführen. Die Stabilität der nukleophilen Phosphane unter den Bedingungen der dazu bevorzugten Reaktionen - Curtius-Umlagerung oder Phosgenierung von Aminen - wurde allerdings als gering eingeschätzt. Dieses Problem sollte durch Verwendung von Boran als Schutzgruppe gelöst werden können. Trotz der Tatsache, daß Phosphan-Borane heutzutage als Vorläufer für Phosphanliganden etabliert sind, gibt es erst vergleichsweise wenige Publikationen zu ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Daher wurden eigene Untersuchungen im Hinblick auf ihre Verwendung in dieser Arbeit durchgeführt.

5.1 Voruntersuchungen an Phosphan-Boranen

5.1.1 Reaktivität

Während es eine große Zahl von Schutzgruppen für sauerstoff- und stickstoffhaltige funktionelle Gruppen gibt,^[127] ist zu Phosphanen vergleichsweise wenig bekannt, obwohl sie eine ausgeprägte Nukleo- und Oxophilie aufweisen. In älteren Arbeiten wurden Phosphane häufig durch ihre Phosphanoxide oder -sulfide geschützt, die Reduktion zurück zu den Phosphanen verläuft aber generell unter Bedingungen, die viele andere funktionelle Gruppen nicht tolerieren.

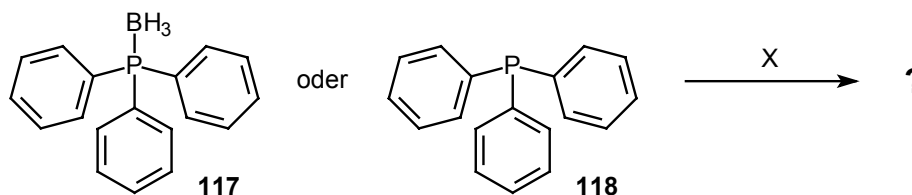
Boran als Schutzgruppe läßt sich dagegen einfach einführen und abspalten. Die Einführung gelingt mit Boran-Überträgern wie THF·BH₃ oder Me₂S·BH₃, die Abspaltung gelingt durch Amine wie z. B. DABCO **109** oder durch Säuren wie HBF₄; Hin- und Rückreaktion verlaufen jeweils unter Retention (Schema 5-1).^[128]



Schema 5-1: Beispiele zur Einführung und Abspaltung von Boran als Schutzgruppe für Phosphane.

Die so geschützten Phosphane sind weitestgehend unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Elektrophilen. Um den Grad der Unempfindlichkeit gegenüber ausgewählten Reagenzien genauer festzustellen, wurde Triphenylphosphan-Boran **117** als Testsubstanz ausgewählt und Bedingungen unterworfen, die zur Synthese der Isocyanate oder der Polymere nötig sind. Zum Vergleich wurden die Testreaktionen ebenfalls mit ungeschütztem Triphenylphosphan **118** durchgeführt. Mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie wurden eventuelle Veränderungen des Phosphans analysiert (Tabelle 5-1).

Tabelle 5-1: Testversuche zur Stabilität von Phosphan-Boranen und Phosphanen.



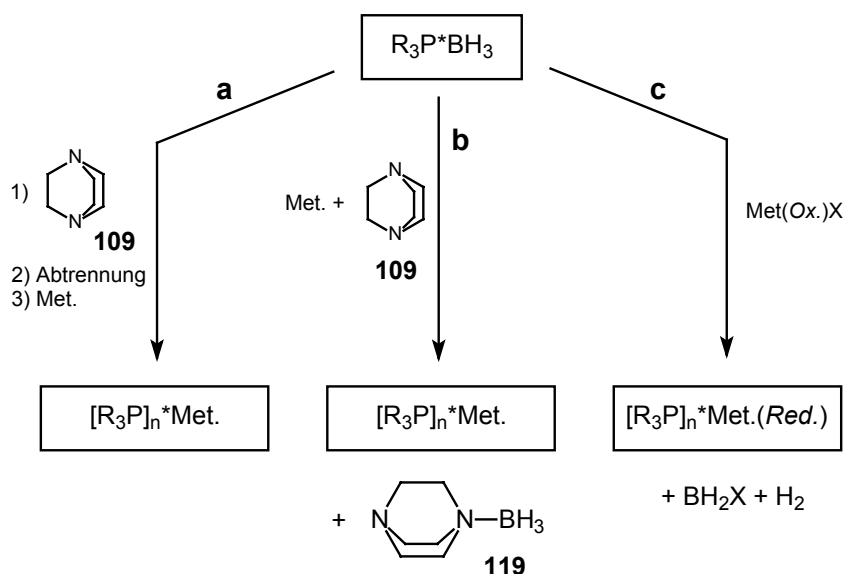
Nr.	mk#	X	$\text{PPh}_3 \cdot \text{BH}_3$ [a]	PPh_3 [a]
1	248	Oxalylchlorid, Toluol, 0°C-RT, 1h	Keine Reaktion	Zersetzung [b]
2	252	Hydrazinhydrat, $\text{CDCl}_3/\text{EtOH}$, RT, 10 min.	Partielle Deboranierung	Keine Reaktion
3	259	Heptanoylazid, Heptan, 90-95°C	Partielle Deboranierung	Zersetzung [b]
4	658	Phosgen, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$, RT, 10 min.	Keine Reaktion	Zersetzung
5	253	Hexylisocyanat, CDCl_3 , RT, 1h	Keine Reaktion	Keine Reaktion
6	466/468	Hexylisocyanat, NaCN, P3 [c]	Keine Reaktion	Keine Reaktion

[a] Beobachtete Reaktion mit Triphenylphosphan-Boran **117** bzw. Triphenylphosphan **118**; [b] Mehrere unidentifizierbare Produkte im ^{31}P -NMR; [c] Polymerisation von HIC **59** nach Methode **P3**.

Die Ergebnisse zeigten, daß die Synthese von Isocyanaten aus ungeschützten Phosphanen nicht möglich ist. Sowohl mit Säureaziden (Nr. 3), die unabhängig von den Herstellungsmethoden (Nr. 1 und 2) als Intermediate vor der Curtius-Umlagerung auftreten, als auch mit Phosgen (Nr. 4) beobachtet man eine Zersetzung des Phosphans. Mit den Boran-geschützten Phosphanen hingegen erschien die Synthese über beide Wege möglich. Die beobachtete partielle Deboranierung durch Hydrazinhydrat (Nr. 2) legte nahe, Säureazide eher über Säurechloride (Nr. 1) zu synthetisieren. Die auch bei

der Curtius-Umlagerung beobachtete partielle Deboranierung (Nr. 3) könnte thermisch induziert sein, die Synthese über Phosgenierung von Aminen (Nr. 4) erschien hier günstiger. Es zeigte sich, daß sowohl Phosphan- als auch Phosphan-Boran-funktionalisierte Isocyanate stabile Verbindungen mit kompatiblen funktionellen Gruppen sein sollten, da keine Reaktion mit dem Isocyanat HIC **59** eintrat (Nr. 5). Abschließend konnte gezeigt werden, daß sie auch unter den Polymerisationsbedingungen stabil sind und auch die Polymerisation selbst nicht inhibiert wird (Nr. 6). Die Herstellung von Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanaten sollte also durch Verwendung der Boran-Schutzgruppe möglich sein.

Zum Einsatz als Ligand müssen Phosphan-Borane deboraniert werden, denn erst danach ist das Phosphoratom wieder zur Komplexierung eines Metalls befähigt. Für diese Sequenz gibt es einige Varianten, die in Einzelschritten ablaufen oder in einer *one pot* Reaktion. Die günstigste beschriebene Methode der reinen Deboranierung ist die Reaktion mit einem Äquivalent DABCO **109** in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol bei 40°C (Schema 5-2).^[129] Das entstehende DABCO*BH₃ **119** kann anschließend durch Filtration über Kieselgel abgetrennt und das freie Phosphan zur Komplexierung mit Metallen eingesetzt werden (Weg **a**). Die Umkomplexierung von Phosphan-Boranen zu Phosphan-Metallkomplexen kann auch *in situ* in Gegenwart von DABCO und einer Metallverbindung stattfinden (Weg **b**).^[129] Eine dritte Möglichkeit besteht im Ausnutzen des Reduktionspotentials von Boranen um Phosphan-Metallkomplexe aus Phosphan-Boranen und Metallverbindungen höherer Oxidationsstufe herzustellen (Weg **c**).^[130]



Schema 5-2: Deboranierung und Komplexierung von Phosphan-Boranen. Met.: Metallverbindung; Met(Ox), Met(Red.): Metall in höherer bzw. niedrigerer Oxidationsstufe.

Für den Einsatz in der vorliegenden Arbeit schien Weg **a** prinzipiell am geeignetsten zu sein. Obwohl mit Weg **b** und **c** erfolgreiche Katalysatoren gewonnen wurden, ist die Auswirkung der im Reaktionsgemisch verbleibenden Nebenprodukte DABCO* BH_3 **119** oder BH_2X auf die Katalyse unklar. Der Verlauf der *in situ* Umkomplexierung von Phosphan-Boranen ist außerdem nicht geklärt worden, es wurde lediglich die katalytische Aktivität und Selektivität der Reaktionsmischung untersucht.^[129] Der Weg **b** sollte in dieser Arbeit dennoch zusätzlich getestet werden, da so die Metallkomplexe einfacher und schneller zugänglich sind.

5.1.2 Analytik von Phosphan-Boranen

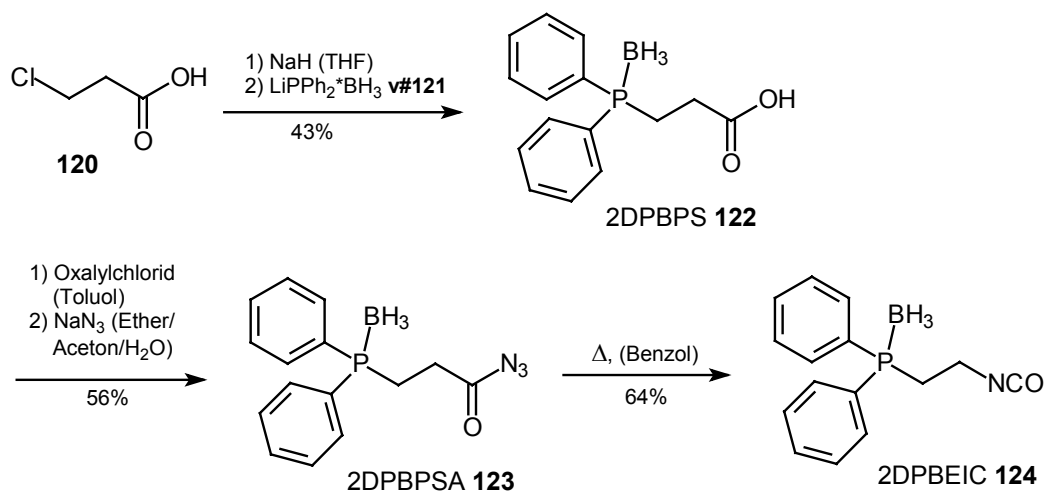
Phosphan-Borane zeigen in 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren aufgrund ihrer $^1J(H,B)$ - bzw. $^1J(P,B)$ -Kopplung charakteristische, quartettähnliche und sehr breite Peaks. In ^{13}C -NMR-Spektren treten weitreichende $^nJ(C,P)$ -Kopplungen auf, die eine Zuordnung der Signale ermöglichen sollten. Im Gegensatz zu Phosphanen oder Phosphanoxiden sind allerdings nur wenige zugeordnete Kopplungskonstanten von Phosphan-Boranen publiziert.^[130, 131]

In IR-Spektren von Phosphan-Boranen erscheint eine Doppelbande bei ca. 2390 bzw. 2350 cm^{-1} , diese wird der B-H-Deformationsschwingung zugeordnet.^[130] In Massenspektren wird meistens eine Fragmentierung der Phosphan-Borane zu den freien Phosphanen beobachtet.^[131, 132]

5.2 Polymere mit 2-(Diphenylphosphanyl)-ethylisocyanat

5.2.1 Synthese der Monomere

Die erste Synthese des neuartigen Monomers 2-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylisocyanat (2DPBEIC) **124**, der Vorläufer des Boran-freien Monomers **115**, gelang über die Carbonsäure **122** mittels Curtius-Umlagerung (Schema 5-3). Die analoge Boran-freie Carbonsäure ist literaturbekannt und kann in zwei Stufen ausgehend von 3-Chlorpropionsäureethylester erhalten werden.^[133] Für die Boran-geschützte Säure **122** wurde eine einstufige Variante direkt aus 3-Chlorpropionsäure **120** entwickelt, bei der die Säure vor Zugabe des Phosphanierungsreagenzes Lithiumdiphenylphosphid-Boran **121** mit Natriumhydrid deprotoniert wurde. Die Folgereaktionen zum Isocyanat **124** wurden nach Standardverfahren durchgeführt. Die Synthese verlief mit 15% Gesamtausbeute, lieferte jedoch ein verunreinigtes Produkt, das nur schwer zu reinigen war.



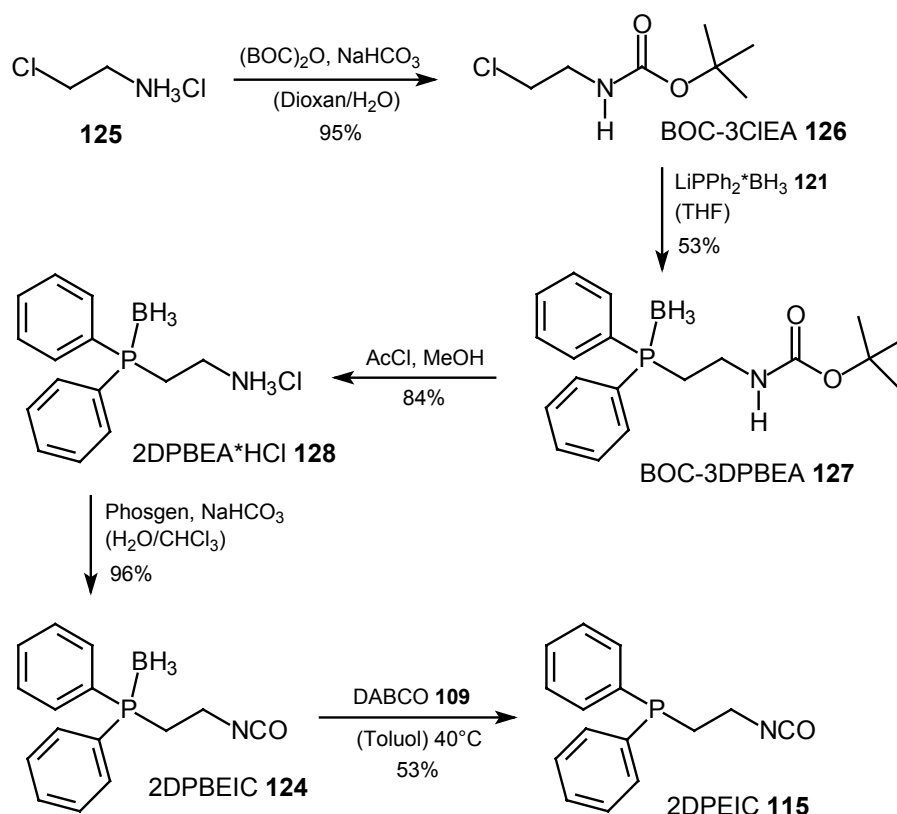
Schema 5-3: Synthese des Isocyanat-Monomers **124** mittels Curtius-Umlagerung.

Dennoch wurden die ersten Polymerisationsversuche mit dem so erhaltenen Isocyanat erfolgreich durchgeführt (siehe Kapitel 5.2.2, Tabelle 5-2). Da das Monomer **124** aber in ungenügender Reinheit und Ausbeute entstand und die anionische Polymerisation eine äußerst empfindliche Reaktion ist, wurde eine andere Syntheseroute entwickelt.

Die alternative Synthese von **124** gelang ausgehend von 2-Chlorethylamin **125**, das in der ersten Stufe mit einer tert-Butoxycarbonyl-Gruppe (BOC) geschützt wurde (Schema 5-4). Durch nukleophile Substitution von Chlorid mit dem Phosphanierungsreagenz LiPPh₂*BH_{3 **121** wurde das Boran-geschützte Phosphan *N*-BOC-3-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylamin **127** in mittleren Ausbeuten bis zu 53% erhalten. Versuche, die}

Aminogruppe mit Trifluoressigsäure zu entschützen, führten zu einer signifikanten gleichzeitigen Entschützung des Phosphans. Die selektive Abspaltung der BOC-Gruppe gelang schließlich mit wasserfreier methanolischer HCl, das Amin wurde aus der salzsauren Reaktionslösung als lagerfähiges Hydrochlorid **128** mit 84% Ausbeute isoliert. Durch Umsetzung mit Phosgen im Zweiphasensystem wurde 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-ethylisocyanat **124** in sehr guten Ausbeuten von bis zu 96% erhalten.

Die Synthese des Boran-freien Isocyanats **115** gelang analog zu literaturbekannten Verfahren^[129] durch Deboranierung mit DABCO **109**. Das Nebenprodukt DABCO* BH_3 **119** konnte durch Filtration über vorgewaschenes Kieselgel unter Argon abgetrennt werden, die mäßige Ausbeute von 53% entstand maßgeblich durch Verluste während dieses Reinigungsprozesses (Schema 5-4).



Schema 5-4: Synthese der Isocyanat-Monomere **124** und **115** durch Phosgenolyse des Amins **128**.

Im Vergleich mit der Syntheseroute über die Carbonsäure wird bis zum Isocyanat **124** insgesamt eine Stufe mehr benötigt, die Gesamtausbeute der Synthese ist mit 41% allerdings wesentlich höher. Zusätzlich wird **124** in hoher Reinheit erhalten, daher wurde diese Route im Weiteren bevorzugt.

Die nachträgliche Reinigung beider Isocyanate **124** und **115** gelang generell nur schwer, sie sind hydrolyseempfindliche hochviskose Öle, **124** ist zusätzlich thermolabil und das freie Phosphan **115** sauerstoffempfindlich. Die Polymerisationen wurden daher ausschließlich mit dem Boran-geschützten **124** durchgeführt, es wurde vor jeder Polymerisation frisch aus dem Amin **128** hergestellt.

In ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die Phosphan-Borane charakteristische $^nJ(\text{C},\text{P})$ -Kopplungskonstanten, die in ihren Beträgen den für die Phosphanoxide **129** und **130** publizierten ähnlicher sind als denen der freien Phosphane **131** und **132** (Abbildung 5-3).^[122] Dies verdeutlicht die ähnlich starke positive Polarisierung des Phosphors in Phosphan-Boranen und Phosphanoxiden.

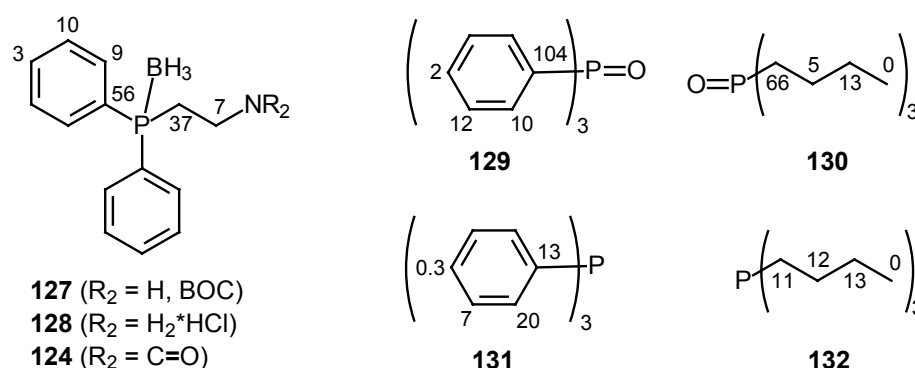
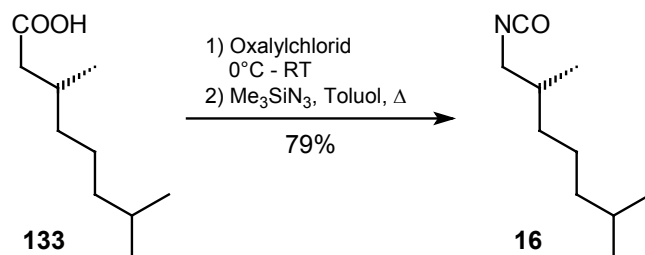


Abbildung 5-3: Vergleich der $^nJ(\text{C},\text{P})$ -Kopplungskonstanten der synthetisierten Phosphan-Borane **127**, **128** und **124** (durchschnittliche Werte) mit denen von Phosphanoxiden und Phosphanen.^[122]

Die charakteristischen Werte ermöglichten bei anderen Phosphan-Boranen eine einfache Signalzuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum.

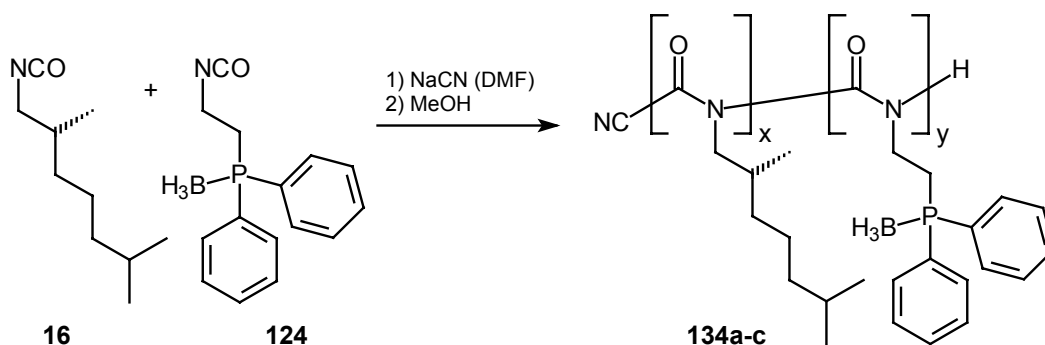
Als chiraler „sergeant“, der die Synthese einhändig helicaler Copolymere ermöglicht, wurde das literaturbekannte (*R*)-2,6-Dimethylheptylisocyanat **16** (DMHIC) verwendet. Durch die unfunktionalisierte Seitenkette ist es nicht zur Komplexierung von Metallen befähigt und sollte daher keinen störenden Einfluß auf die Katalyse haben, die im polymeren Ligand nur an den achiralen „soldier“-Monomeren stattfinden soll. Die Synthese von DMHIC **16** wurde ausgehend von (*R*)-Dihydrocitronellsäure nach einer Literaturvorschrift durchgeführt (Schema 5-5).^[134]


 Schema 5-5: Synthese des „sergeants“ DMHIC **16**.

5.2.2 Polymerisation und Analytik

Polymerisation

Die Polymerisation von 2DPBEIC **124** wurde zuerst mit der „klassischen“ Variante **P1** mit dem Initiator NaCN in DMF durchgeführt, sowohl zum Homopolymer als auch mit DMHIC **16** zum Copolymer (Tabelle 5-2).

 Tabelle 5-2: Polymerisation von DMHIC **16** und 2DPBEIC **124** mit der „klassischen“ Methode **P1**.^[a]


134	mk#	Zeit (h)	Ausbeute (%)^[b]	A(x/y)^[c]	M/I^[d]
a	289	1.2	25	0:100	40
b	297	0.8	64	0:100	57
c	300	0.75	63	17:83	162

[a] Initiatorlösung ges. NaCN in DMF, Polymerisation in DMF, Temperatur -70°C, Abbruch durch Zugabe von Methanol, Synthese des Monomers **124** aus der Säure **122**; [b] bezgl. der eingesetzten Monommassen; [c] Monomerenverhältnis im Ansatz; [d] Monomer/Initiator-Verhältnis.

Die so hergestellten Polymere erwiesen sich als unlöslich in allen üblichen Lösungsmitteln; möglicherweise hängt dies mit der hohen Kettenlänge zusammen, die für gewöhnlich mit dieser Polymerisationsmethode erhalten wird. Es konnte daher keine Analytik der Polymere durchgeführt werden.

Aus dem methanolischen Zentrifugat des unlöslichen Polymers **134a** kristallisierte eine Verbindung aus, die als das Trimer **135** des Monomers 2DPBEIC **124** identifiziert wurde (Abbildung 5-4). Damit wurde immerhin ein Hinweis erhalten, daß die Initiation der Polymerisation in gewünschter Weise durch Angriff am Isocyanat erfolgte.

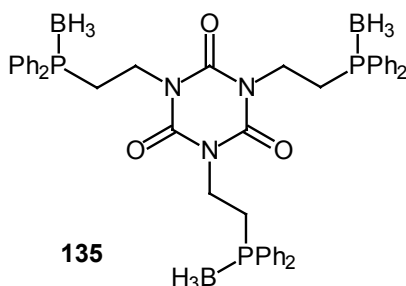


Abbildung 5-4: 2-(Diphenylphosphanyl-boran)ethylisocyanat-Trimer **135**.

Nachfolgend wurden alle Polymerisationen mit höheren Anteilen des „sergeants“ DMHIC **16** durchgeführt, der mit steigendem Anteil im Copolymer die Löslichkeit verbessern sollte. Außerdem wurden die Polymerisationsmethoden **P3** und **P4** angewandt, da durch eine erhöhte Kontrolle des Molekulargewichts kürzere Kettenlängen erzielbar sind und damit eine zusätzliche Löslichkeitsverbesserung möglich schien. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-3 zusammengefaßt.

Tabelle 5-3: (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere **134d-i** durch Copolymerisation von DMHIC **16** und 2DPBEIC **124** mit den Methoden **P3** und **P4**.^[a]

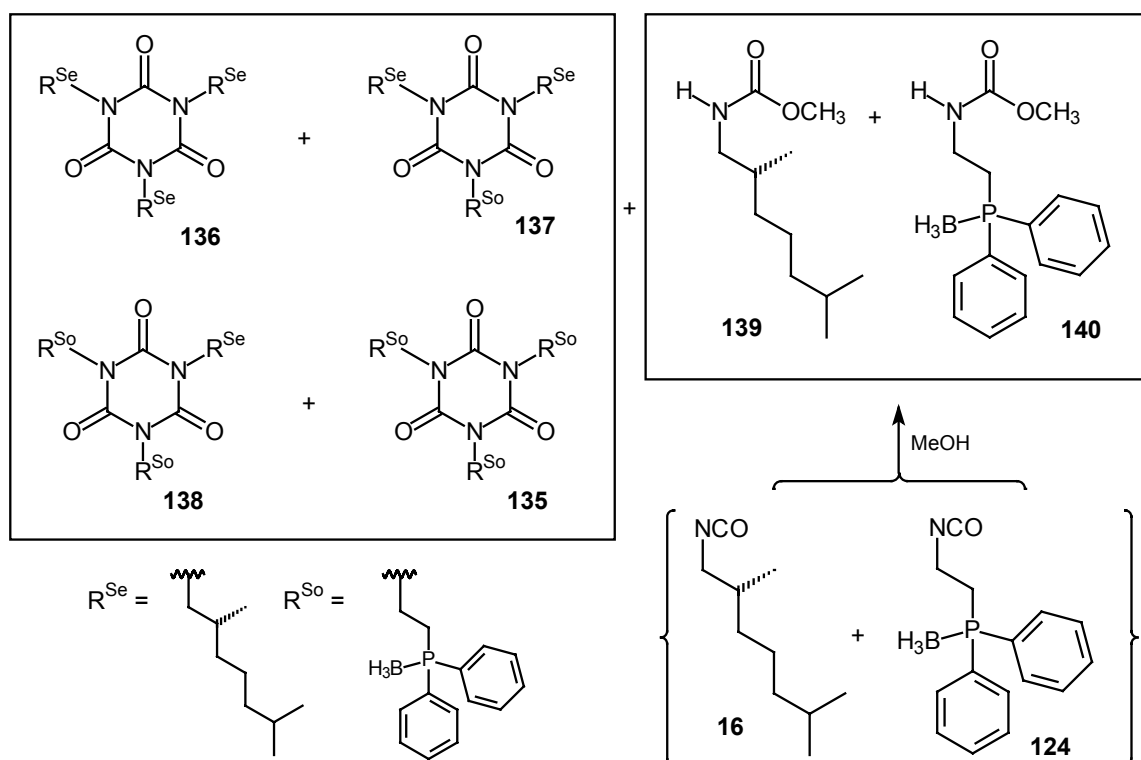
134	mk#	P# ^[b]	Zeit (h)	Ausb. (%) ^[c]	A(x/y) ^[d]	P(x/y) ^[e]	M/I ^[f]	N ^{GPC} [g]	PD ^[g]	N ^{13C} [h]	[α] _D ²⁵
d	408	P4	1	7	51/49	20/80	92	19	1.17	n.b.	n.b.
e	439	P4	1.5	14	48/52	13/87	91	19	1.34	n.b.	n.b.
f	tk35	P4	20	67	38/62	38/62	100	99 ^[j]	1.93	200	-191
g	tk24	P4	20	30	62/38	42/58	105	51	2.05	260	-213
h	tk34	P4	20	88	49/51	49/51	101	114 ^[j]	2.37	160	-248
i ^[i]	473	P3	18	55	38/62	23/77	89	19	3.2	n.b.	-288

[a] Initiator NaCN (**134d, e** und **i**) bzw. Na¹³CN (**134f-h**) in DMF, Polymerisationsmethode **P4** zusätzlich mit 10 eq NaBPh₄ bzgl. Initiator, Temperatur -90 bis -95°C, Abbruch durch Zugabe von Methanol oder methanolischer HCl, Reinigung durch Umfällen in Methanol. Synthese des Monomers **124** aus dem Amin **128**; [b] Methode der Polymerisation; [c] Ausbeute bezgl. der eingesetzten Monomermassen; [d] Monomerenverhältnis im Ansatz; [e] Monomerenverhältnis im Copolymer, bestimmt durch ¹H-NMR der durch basischen Abbau erhaltenen Trimerenmischung; [f] Monomer/Initiator-Verhältnis; [g] aus GPC-Messungen mit Polystyrol-Standards, daraus Berechnung von *N* mit Gleichung 5-2; [h] Aus ¹³C-NMR-Spektren nach Gleichung 4-3, [i] unlöslich, erst nach Deboranierung löslich, Analysedaten beziehen sich auf das partiell deboranierte Polymer **141i**; [j] bimodal, mit einem Nebensignal bei ca. *N*=3500.

Die mit den Methoden **P3** und **P4** in THF synthetisierten Polymere erwiesen sich tatsächlich in THF, CHCl₃ und CH₂Cl₂ als löslich, wenngleich immer noch

verhältnismäßig schlecht. Die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit hing generell stark von der Aufarbeitung der gefällten Polymere ab. Wenn sie aus Benzol oder Dioxan gefriergetrocknet wurden - unabhängig davon, ob sie sich in diesen Lösungsmitteln lösten - erhielt man sie als feinpulvrige Substanzen, die für die meisten Analysemethoden gut genug löslich waren. Trocknete man sie dagegen direkt im Vakuum, war die Löslichkeit deutlich schlechter. Diese Entdeckung wurde erst im Verlauf der Arbeiten gemacht, das Polymer **134i** wurde daher noch „konventionell“ getrocknet. Da es für jegliche Analytik zu schlecht löslich war, wurden die Boran-Schutzgruppen entfernt um eine Charakterisierung zu ermöglichen. Wie weiter unten beschrieben wird, ist die Löslichkeit der deboranierten Polymere sehr viel höher.

Die ersten Polymerisationsversuche (**134d**, **e**) wurden analog zu den Ergebnissen mit Poly-(hexylisocyanat) **54** bei Reaktionszeiten von ein bis zwei Stunden durchgeführt, ergaben aber nur sehr geringe Mengen an Polymer. Um zu klären, ob die geringen Ausbeuten aus unvollständigem Umsatz oder aus einem Abbau des Polymers zu Trimeren durch „back biting“ resultierten, wurden analog zu den Untersuchungen der Polymerisation von Hexylisocyanat (Schema 4-2) die Zentrifugate der Polymerisationsreaktionen analysiert. Im Zentrifugat können sich die Trimere **135-138** und die Methylcarbamate **139** und **140** finden, die aus der Reaktion der verbliebenen Monomere mit dem Abbruch- und Fällungsmittel Methanol hervorgehen (Schema 5-6).



Schema 5-6: Methanol-lösliche Nebenprodukte der Copolymerisation von DMHIC **16** und **124**: Trimere **136-135** und Methylcarbamate **139** und **140** (se: „sergeant“, so: „soldier“).

Um eine 1H -NMR-spektroskopische Analyse dieses Substanzgemisches durchführen zu können, wurden die meisten Substanzen in Reinform hergestellt: die Methylcarbamate **139** und **140** durch Reaktion der Isocyanate mit Methanol und das DMHIC-Trimer **136** durch basischen Abbau eines Homopolymers.^[135] Das 2DPBEIC-Trimer **135** konnte wie oben beschrieben isoliert werden. Mit Hilfe dieser Vergleichssubstanzen konnten die 1H -NMR-Spektren der Zentrifugate quantitativ ausgewertet werden.

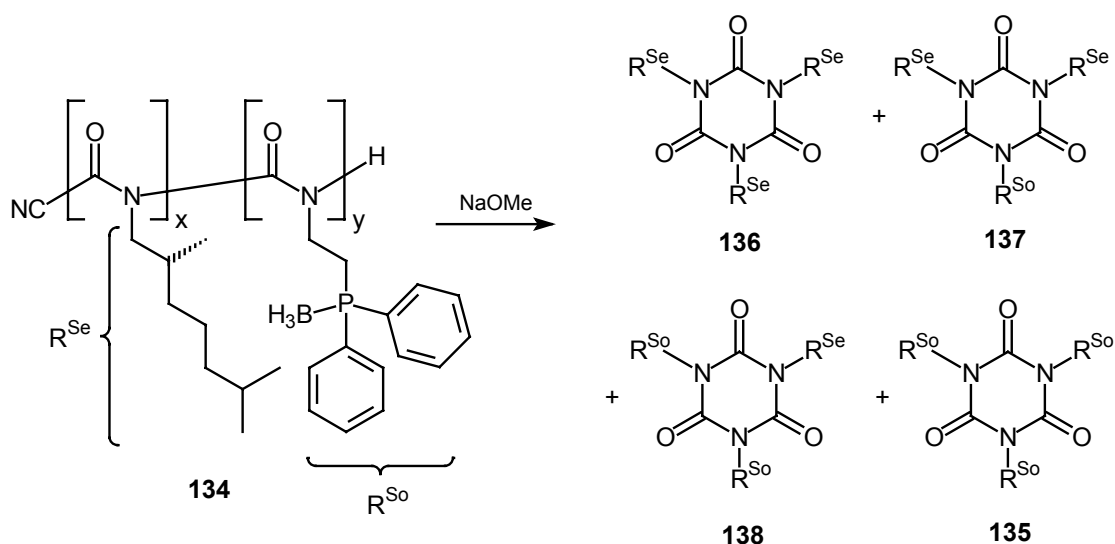
Die Analytik des Zentrifugats der Polymerisation von **134e** (1.5 Stunden Reaktionszeit) zeigte, daß bei Beendigung der Reaktion noch ca. 57% des Isocyanats **124** und ca. 95% an DMHIC **16** unverändert vorgelegen hatten. Die Reaktionszeit war also deutlich zu kurz gewählt, deshalb wurde sie für die weiteren Experimente auf ca. 20 Stunden verlängert. Damit konnten Ausbeuten bis zu 88% erzielt werden (**134h**), also annähernd vollständige Umsätze der Monomere.

In den Zentrifugaten aller Polymerisationen, die mit dem Zusatz von $NaBPh_4$ durchgeführt wurden (Methode **P4**), fanden sich die Trimere und Methylcarbamate beider Monomere etwa im Verhältnis 1:1, von einzelnen Ausreißern abgesehen. Um den Effekt des Salzzusatzes zu überprüfen, wurde eine Polymerisation ohne $NaBPh_4$ durchgeführt (Methode **P3**, **134i**). Auch in diesem Fall trat kein signifikanter

Unterschied auf, der Salzzusatz konnte die Trimerisierung unter diesen Bedingungen also nicht merklich unterdrücken.

Analyse der Copolymerzusammensetzung

Zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung sind die NMR-Spektren der Polymere schlecht geeignet, im ^1H -NMR führt die Linienverbreiterung zu sich überlappenden und nicht korrekt integrierbaren Signalen (Abbildung 5-5, **A**). Durch basischen Abbau der Polymere zu den Trimeren erhielt man niedermolekulare Verbindungen, welche die Copolymerzusammensetzung exakt widerspiegeln und deren ^1H -NMR-Spektren genauer auswertbar waren (Schema 5-7).



Schema 5-7: Trimerisierung des Copolymers **134** durch basischen Abbau.

Zwar gelang keine separate Zuordnung der Signale zu allen vier einzelnen Trimeren, durch Vergleich mit den bekannten Spektren der Homotrimere **136** und **135** war aber die Zuordnung der Signale zu den zwei verschiedenen Trimer-Seitenketten der „sergeant“- oder „soldier“-Monomere möglich (Abbildung 5-5, **B**). Das Verhältnis der Monomerbausteine im Polymer konnte durch Integration relativ genau über das Verhältnis der Seitenketten in den Trimeren bestimmt werden.

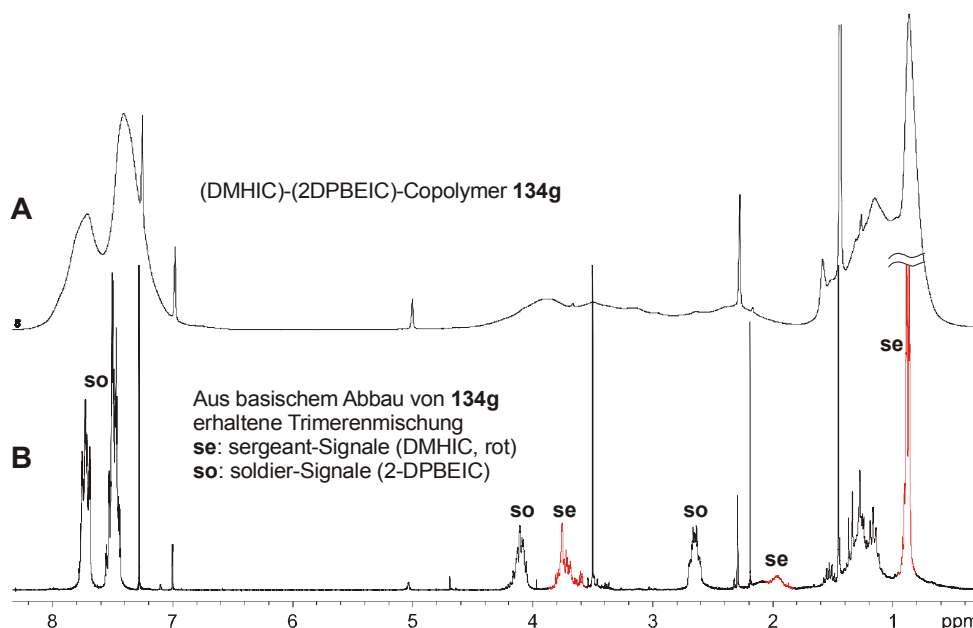


Abbildung 5-5: ¹H-NMR des (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymers **134g** (A) und der durch basischen Abbau daraus hergestellten Trimerenmischung (B) mit Zuordnung ausgewählter Signale (oben: 500 MHz, unten: 300 MHz; 300 K, CDCl₃).

Wie in Tabelle 5-3 ersichtlich ist, weichen die so ermittelten Verhältnisse der Monomere im Polymer oft stark vom in der Reaktion eingesetzten Verhältnis ab. In der Regel wurde das „sergeant“-Monomer DMHIC **16** zu geringeren Teilen eingebaut, als es eingesetzt wurde. Nur in zwei Fällen (**134f** und **h**) sind die Verhältnisse gleich, diese Fälle zeichnen sich allerdings auch durch die höchsten Ausbeuten aus, also durch hohen Umsatz beider Monomere. Dies deutete darauf hin, daß das Monomer 2DPBEIC **124** bevorzugt eingebaut wurde und erst gegen Ende der Polymerisation, wenn dessen Konzentration hinreichend klein geworden war, das noch ausreichend vorhandene Monomer DMHIC **16** reagierte. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde die Verteilung der Monomere entlang der Polymerkette untersucht:

Diese Verteilung kann ebenfalls durch die Analyse der durch basischen Abbau erhaltenen Trimerenmischung untersucht werden. Analog zur literaturbeschriebenen Untersuchung der Monomerverteilung in (DMHIC)-(HIC)-Copolymeren **60**^[51] wurde die aus **134h** erhaltene Trimerenmischung mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie untersucht und das Verhältnis der Carbonylsignale der verschiedenen Trimere ausgewertet (Abbildung 5-6).

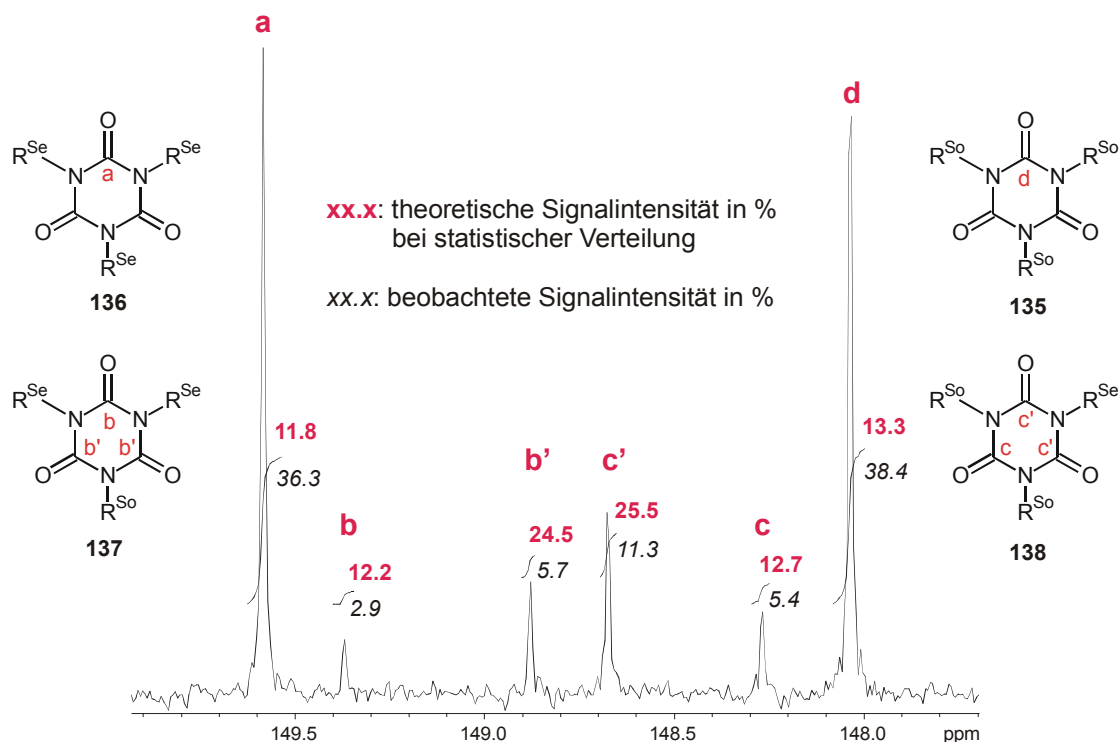


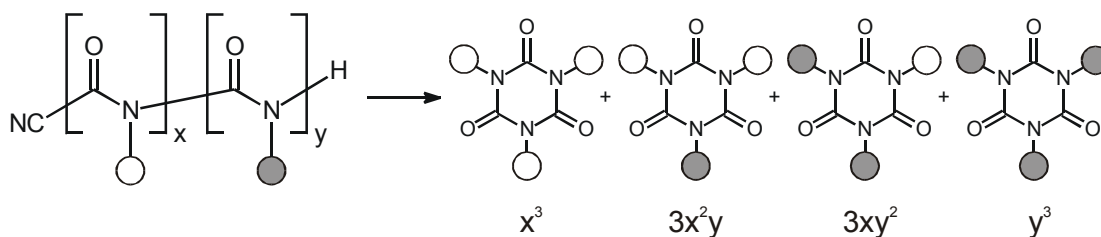
Abbildung 5-6: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der aus **134h** erhaltenen Trimerenmischung mit Zuordnung der Carbonylsignale; Signalintensitäten in % der Summe. (75.47 MHz, CDCl_3 , 300 K, $D_1=4\text{s}$, NS=9000).

Die Signale der beiden Homotrimere **136** und **135** konnten eindeutig zugeordnet werden, da die isolierten Verbindungen zur Verfügung standen. Die Signale der gemischten Trimere entsprechen den Erwartungen, sie liegen zwischen den Signalen der Homotrimere, wobei die Signale von Carbonylgruppen zwischen zwei gleichen Resten (**b** und **c**) denen der Homotrimere ähnlicher sind, als solche zwischen zwei verschiedenen Resten (**b'** und **c'**).

Da sich die Relaxationszeiten der Carbonylsignale in den vier verschiedenen Trimeren nur untergeordnet voneinander unterscheiden dürften, wurde angenommen, daß die aus normalen ^{13}C -NMR-Routinespektren ermittelten Integralwerte untereinander vergleichbar sind.

Das Verhältnis der Signalintensitäten innerhalb der gemischten Trimere, d.h. von **b** zu **b'** bzw. **c** zu **c'**, entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut dem theoretischen von 1:2. Die Summen der Signalintensitäten von **a**, **b'** und **c** bzw. von **d**, **c'** und **b** repräsentieren die Verhältnisse der Monomere im Copolymer und entsprechen mit 47.4 : 52.6 recht gut dem ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelten Verhältnis von 49 : 51.

Die Verhältnisse der einzelnen Trimere untereinander entsprechen allerdings nicht der bei Polyisocyanaten meist beobachteten statistischen Verteilung der Monomere im Copolymer (Schema 5-8).



Schema 5-8: Relative Mengen der aus Copolymeren erhaltenen Trimere bei statistischer Verteilung der Monomere im Polymer (x, y: Molenbrüche der Monomere im Copolymer).

Entsprechend der in Schema 5-8 gezeigten Verhältnisse wären bei statistischer Verteilung aus dem Polymer **134h** ($x = 0.49$, $y = 0.51$) die vier Trimere **136**, **137**, **138** und **135** im Verhältnis 11.8 : 36.7 : 38.2 : 13.3 entstanden. Die tatsächlich gefundene Verteilung weicht stark davon ab. Die gemischten Trimere **137** und **138** werden nur in geringer Menge gefunden, wohingegen die Homotrimere **136** und **135** dominieren, das exakte Verhältnis ist 36.3 : 8.6 : 16.7 : 38.4. Das bewies den schon vermuteten blockweisen Einbau der Monomere im Polymer.

Da es ungewöhnlich ist, daß das sterisch relativ anspruchsvolle Monomer 2DPBEIC **124** bevorzugt blockweise polymerisiert wird, muß der Grund für diesen Befund in Reaktivitätsunterschieden der beiden Isocyanate liegen. Eventuell existieren auch attraktive Wechselwirkungen des polaren anionischen Kettenendes mit den polaren Phosphan-Boran-Monomeren, die es bevorzugt vor DMHIC **16** und bevorzugt blockweise reagieren lassen.

Der blockweise Einbau der Monomere sollte auch der Grund für die ungewöhnlich niedrigen spezifischen Drehwerte der Polymere sein. In den literaturbekannten (DMHIC)-(HIC)-Copolymeren **60** werden schon mit „sergeant“-Anteilen von nur 15% einhändige Helices mit Drehwerten von $[\alpha]_D^{20} \approx -500$ gewonnen.^[51] Die (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere **134** hingegen weisen deutlich geringere spezifische Drehwerte auf, bei einem „sergeant“-Anteil von 49% beträgt er gerade einmal $[\alpha]_D^{25} = -248$. Darüber hinaus scheint es keine klare Korrelation zum „sergeant“-Anteil zu geben: das Polymer **134i** weist mit $[\alpha]_D^{25} = -288$ die größte optische Aktivität auf, hat aber mit nur 23% einen vergleichsweise niedrigen „sergeant“-Anteil.

Diese scheinbar unzusammenhängenden Daten können erklärt werden, wenn man den blockweisen Einbau des „sergeants“ und die Kettenlänge der Polymere berücksichtigt. Das Polymer **134i** weist eine besonders kurze Kette auf ($N^{\text{GPC}} = 19$), in der Wendepunkte kaum auftreten sollten, daher ist der Einfluß des „sergeants“ groß und das Polymer weist einen relativ hohen spezifischen Drehwert auf. Die Ketten der Polymere **134f**, **g** und **h** sind wesentlich länger, wodurch Wendepunkte wahrscheinlicher werden. Der Einfluß des „sergeant“-Blocks auf den „soldier“-Block kann durch diese Unterbrechung gemindert werden und reicht nicht über das ganze Polymer, die optische Aktivität sinkt.

Bestimmung der Kettenlänge mittels GPC

Die Kettenlängen der Polymere wurden wie bei Poly-(hexylisocyanat) **54** aus dem Zahlenmittel der Molmasse, M_n , bestimmt, welches aus GPC-Messungen mit Polystyrol-Standards ermittelt wurde. Im Gegensatz zu Homopolymeren muß für Copolymere die durchschnittliche molare Masse einer Monomereinheit im Copolymer, M^{OME} , verwendet werden, die aus der Kenntnis der Copolymerzusammensetzung durch Gleichung 5-1 erhältlich ist.

$$M^{\text{OME}} = \frac{x \times M^{\text{Se}} + y \times M^{\text{So}}}{x + y}$$

Gleichung 5-1: Berechnung der durchschnittlichen molaren Masse einer Monomereinheit, M^{OME} , in Copolymeren des „sergeants and soldiers“-Typs. x , y : Molenbrüche der „sergeants“ bzw. „soldiers“ im Copolymer; M^{Se} : Molmasse des „sergeants“; M^{So} : Molmasse des „soldiers“.

Analog zu Gleichung 4-1 kann mit dieser Größe die Kettenlänge N^{GPC} für Copolymere berechnet werden (Gleichung 5-2).

$$N^{\text{GPC}} = \frac{M_n}{M^{\text{OME}}}$$

Gleichung 5-2: Bestimmung der Kettenlänge N^{GPC} von Copolymeren (M_n : Zahlenmittel der Molmasse aus GPC-Messungen, M^{OME} : durchschnittliche molare Masse einer Monomereinheit).

Die so bestimmten Kettenlängen der Polymere stimmten mit dem in der Reaktion eingesetzten Monomer-zu-Initiator-Verhältnis gut überein, besonders in den Fällen, in denen hohe Ausbeuten und damit hohe Umsätze der Monomere erzielt wurden (**134f** und **h**). In den Fällen, in denen nur geringe Ausbeuten erzielt wurden, erhielt man

entsprechend auch kürzere Kettenlängen (**134d**, **e** und **g**). Im Falle der Polymerisation mit Methode **P3** (**134i**) ohne Salzzusatz weicht die Kettenlänge stärker vom eingesetzten Monomer-zu-Initiator-Verhältnis ab, sie ist verhältnismäßig klein. Zusätzlich ist der PDI wesentlich größer, der Zusatz von NaBPh₄ hatte also einen positiven Einfluß auf die Polymerisation.

Bestimmung der Kettenlänge mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie

Basierend auf den NMR-Untersuchungen an Poly-HIC **54** wurden auch für einige (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere **134** die Kettenlängen mittels quantitativer ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt. Die Spektren der mit Na¹³CN-initiierten Polymere **134f-h** wurden unter gleichen Bedingungen wie für Poly-HIC aufgenommen und ausgewertet, lediglich die Meßzeiten mußten verlängert werden, um ein annehmbares Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erhalten. Die ermittelten Daten sind neben den aus GPC-Messungen erhaltenen in Tabelle 5-3 aufgeführt. Im Vergleich zu Poly-HIC ist auffällig, daß die Verhältnisse gerade umgekehrt sind: die GPC-Messungen ergeben kürzere Kettenlängen als die NMR-Messungen. Allerdings ist die Genauigkeit der NMR-Methode für die (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere auch geringer als im Falle von Poly-HIC. Die Linienbreiten der für die Kettenlängenbestimmung wichtigen Signale, der Carbonyl-Kohlenstoffatome der Hauptkette und der Cyanid-Startgruppe, sind wesentlich größer, dadurch verschlechtert sich die Exaktheit der Integralwerte. Außerdem können die Integralwerte der Signale im Hochfeldbereich bei den untersuchten Copolymeren aufgrund von teilweiser Überlappung und fehlender Zuordnung schlechter als Vergleich genutzt werden als im Fall von Poly-HIC, bei dessen Spektrum weniger und nahezu basisliniengetrennte Signale auftreten (Abbildung 4-3). Als Beispiel ist das ¹³C-NMR des Copolymers **134h** angegeben (Abbildung 5-7).

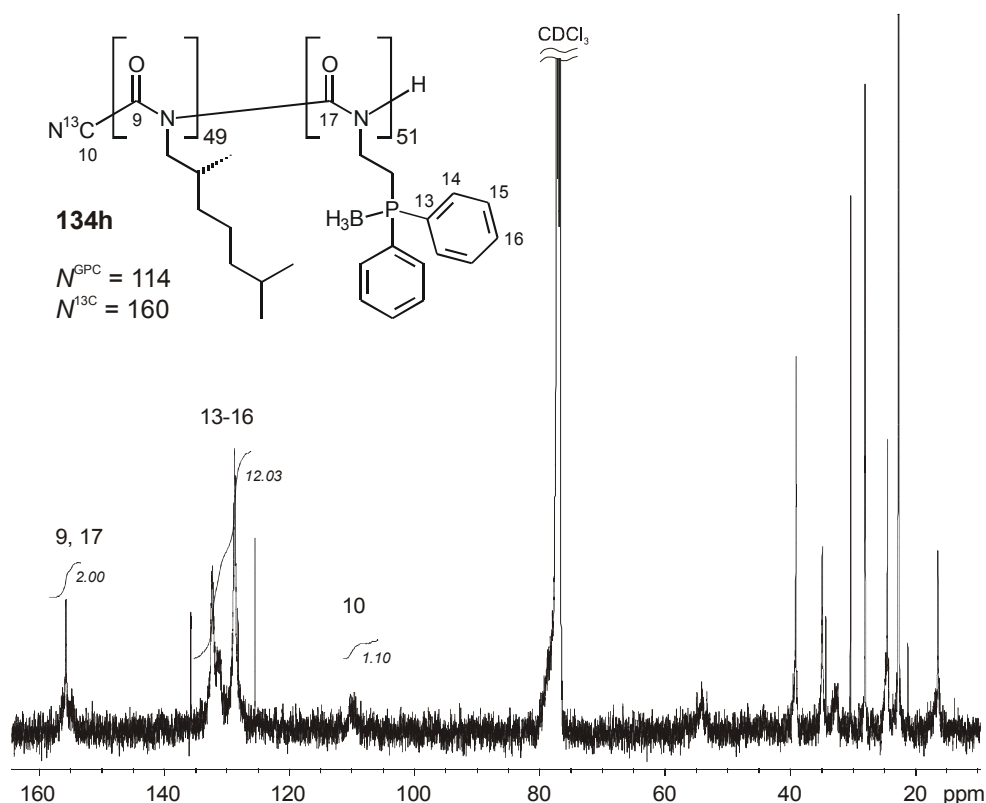
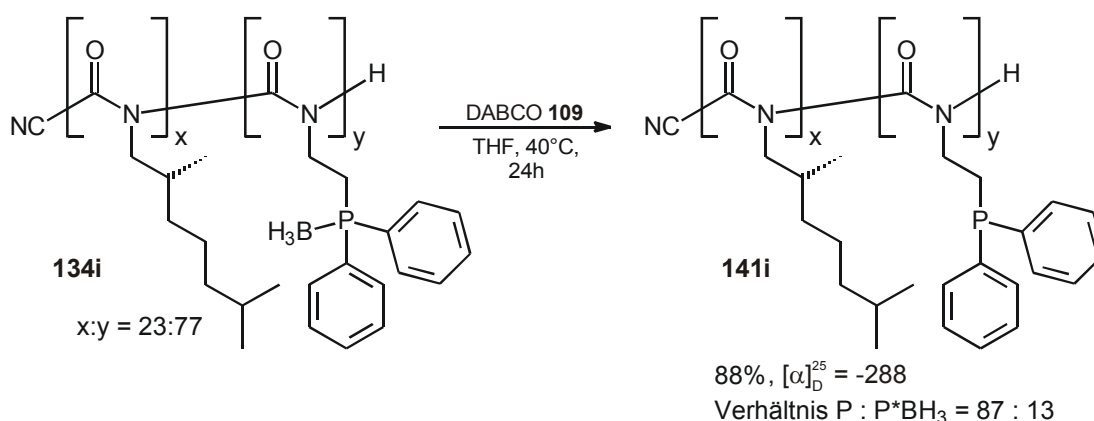


Abbildung 5-7: *Invers gated decoupling* ^{13}C -NMR-Spektrum des Copolymers **134h** zur Bestimmung der Kettenlänge (125.77 MHz, CDCl_3 , 300K, TMS, $D_1 = 12.5\text{s}$, NS = 15000, ca. 50 mg).

Im gezeigten Spektrum stimmen die Integralwerte der aromatischen Kohlenstoffkerne und der Hauptkette sehr gut mit den Erwartungen überein: auf die zwölf aromatischen Kerne (C^{13-16}) kommen durch das 49:51-Verhältnis der Monomere im Copolymer etwa zwei Carbonyl-Kerne ($\text{C}^{9,17}$). Durch das breite und schlecht aufgelöste Cyanid-Signal ist die ermittelte Kettenlänge jedoch mit einem relativ großen Fehler behaftet. Die schlechte Löslichkeit der untersuchten Copolymere verhindert eine Erhöhung der Probenkonzentration, um ein besseres Signal-zu-Rauschen-Verhältnis zu erhalten. Die Viskosität der Lösungen ist im Gegensatz zu den Poly-HIC-Lösungen eher gering. Für die beobachtete Diskrepanz zwischen den GPC- und NMR-Daten, besonders die Inversion der Verhältnisse im Vergleich zu Poly-HIC **54**, gibt es noch keine plausible Erklärung. Um die Methode für die untersuchten Copolymere zu evaluieren, sollten zusätzliche Analysemethoden zur Bestimmung der Kettenlänge herangezogen werden. Für weitere Untersuchungen an Copolymeren sollten besonders löslichere Systeme eingesetzt werden.

5.2.3 Deboranierung

Um die Phosphan-Boran-substituierten Polymere als Liganden einsetzen zu können, müssen die Boran-Schutzgruppen entfernt werden. Diese Deboranierungsreaktion wurde am unlöslichen Polymer **134i** analog der literaturbeschriebenen Variante^[129] mit DABCO **109** bei 40°C durchgeführt (Schema 5-9). Man erhoffte sich, daß die Entfernung der polarisierenden Borangruppe attraktive Wechselwirkungen zwischen einzelnen Polymerketten vermindern, und so zu einer Verbesserung der Löslichkeit des Polymers führen würde.



Schema 5-9: Deboranierung des Copolymers **134i** mit DABCO **109**.

Als Lösungsmittel wurde THF verwendet, da es das Polymer zumindest während der Polymerisation gelöst hatte. Tatsächlich löste sich das Polymer im Laufe der Deboranierungsreaktion wie erhofft auf. Zum Schutz der freien Phosphane vor Oxidation durch Luftsauerstoff wurde die Reaktion unter Argon durchgeführt und das deboranierte Polymer in entgastem Methanol ausgefällt. Im festen Zustand erwies sich dieses dann als weitestgehend unempfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Mit 88% wurde eine gute Ausbeute erreicht, der kleine Verlust von 12% entstand maßgeblich durch partielle Trimerisierung des Polymers. Entgegen den Voruntersuchungen in Kapitel 4.2.2 sind die (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere **134** also nicht dauerhaft stabil gegenüber der Base DABCO. Durch ³¹P-NMR-Spektroskopie wurde der Grad der Deboranierung zu 87% bestimmt.

Es konnte also gezeigt werden, daß die Entschützung der Phosphangruppen im Polymer mit DABCO **109** gelingt, damit eröffnete sich der Einsatz der Polymere als Liganden in der Katalyse. Aufgrund ihrer nicht einhändig helicalen Struktur und damit zu erwartenden niedrigen asymmetrischen Induktion wurde allerdings auf die Deboranierung weiterer (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere **134** verzichtet.

5.2.4 Verwendung in der Katalyse

Um für den Einsatz in der Katalyse die Menge der Phosphaneinheiten im partiell deboranierten Polymer zu bestimmen, wurde die relative molare Masse einer Donoratomeinheit, M^{relDE} , eingeführt, die unabhängig von der Polymermasse ist (Gleichung 5-3).

$$M^{\text{relDE}} = \frac{x \times M^{\text{Se}} + y^{\text{P}} \times M^{\text{SoP}} + y^{\text{PB}} \times M^{\text{SoPB}}}{y^{\text{P}}}$$

Gleichung 5-3: Berechnung der relativen molaren Masse einer Donoratomeinheit im Copolymer, M^{relDE} , für partiell deboranierte Phosphan-Copolymere; x , y^{P} , y^{PB} : Molenbrüche der „sergeants“, Phosphan- bzw. Phosphan-Boran-funktionalisierten „soldiers“ im Copolymer; M^{Se} , M^{SoP} , M^{SoPB} Molmassen der „sergeants“, Phosphan- bzw. Phosphan-Boran-funktionalisierten „soldiers“.

Aufgrund der generell hohen Deboranierungsgrade und der üblicherweise im Überschuß verwendeten Phosphanliganden gegenüber den Übergangsmetallen wurden die verbleibenden Boran-Schutzgruppen zur Berechnung von M^{relDE} generell vernachlässigt (Gleichung 5-4).

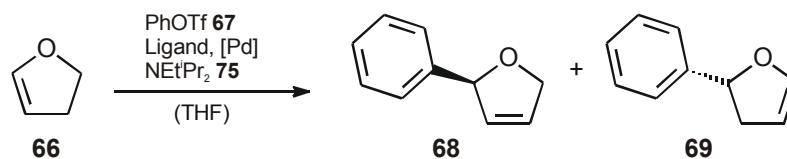
$$M^{\text{relDE}} = \frac{x \times M^{\text{Se}} + y \times M^{\text{So}}}{y}$$

Gleichung 5-4: Berechnung der relativen molaren Masse einer Donoratomeinheit im Copolymer, M^{relDE} . x , y : Molenbrüche der „sergeants“ bzw. donoratomtragenden „soldiers“ im Copolymer; M^{Se} : Molmasse des „sergeants“; M^{So} : Molmasse des „soldiers“.

Die Größe M^{relDE} spiegelt den Gewichtsanteil des Polymers wider, der auf jede Donoratomgruppe, also hier Phosphangruppe, entfällt. Damit wurden in den Katalysen die Mengenverhältnisse von Ligand und Metall berechnet.

Asymmetrische Heck-Reaktion

Zunächst wurden Vorversuche mit niedermolekularen Liganden durchgeführt, um Vergleichswerte für die katalytische Aktivität und Selektivität zu erhalten. Als Testreaktion wurde die Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran **66** mit Phenyltriflat **67** gewählt. Die Katalysatoren wurden *in situ* durch Zusammengeben der niedermolekularen Liganden und der Palladium-Precursor erzeugt, als Base wurde *N*-Ethyl-diisopropylamin **75** eingesetzt, das in vielen literaturbeschriebenen Katalysen verwendet wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle Tabelle 5-4 zusammengefaßt.

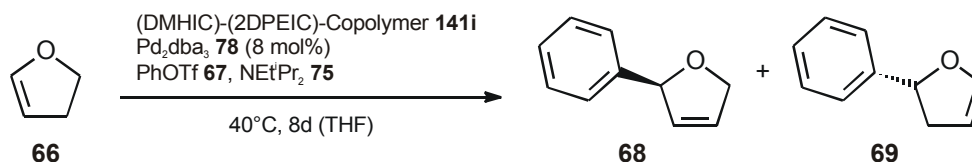
Tabelle 5-4: Vorversuche zur asymmetrischen Heck-Reaktion: Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran **66** mit Palladium-Katalysatoren aus niedermolekularen Liganden.


Nr.	mk#	Ligand	[Pd]	mol% Pd	Zeit (h)	T (°C)	Ausbeute (%)
1 ^[b]	481	dppe 142	(PhCN) ₂ PdCl ₂ 76	10.0	67	75	0.0
2 ^[c]	483	dppe 142	(PhCN) ₂ PdCl ₂ 76	4.9	50	50	0.0
3	493	dppe 142	Pd ₂ dba ₃ *CHCl ₃ 79	4.4	190	40	0.0
4	496	<i>rac</i> -BINAP 4	Pd ₂ dba ₃ *CHCl ₃ 79	4.0	307	40	ca. 15% 69

[a] Erzeugung des Katalysators *in situ* (Phosphan/Pd 2:1), anschließende Zugabe von **67**, **66** und **75** (1:3:2) und Erwärmen im Ölbad; [b] Lösungsmittel THF/Benzol 5:1; [c] Zugabe von NaBH₄.

Für die Reaktion wurde zuerst der Palladium(II)-Precursor **76** getestet und eine literaturbeschriebene Methode,^[85] ihn mit NaBH₄ zu Palladium(0)-Komplexen zu reduzieren (Nr. 1 bzw. 2). Als Ligand wurde zunächst 1,2-Bis(diphenylphosphan)ethan **142** (dppe) verwendet. Nachdem sich nach über zwei Tagen im ¹H-NMR einer entnommenen Probe noch immer kein Produkt zeigte, wurden die Reaktionen abgebrochen. Auch die Verwendung des Palladium(0)-Precursors **79** brachte keine Verbesserung. Erst der Wechsel des Liganden zu BINAP **4**, dessen Verwendung in dieser Reaktion literaturbeschrieben ist,^[136] führte zu einem deutlichen Umsatz. Schwierigkeiten bei der Isolierung des Produkts durch Säulenchromatographie führten zu einer schlechten Ausbeute von ca. 15% des Isomers **69**. Das Isomer **68** konnte nicht identifiziert werden.

Die Katalyse wurde anschließend mit dem (DMHIC)-(2DPEIC)-Copolymer **141i** als Ligand getestet, als Precursor wurde statt Pd₂dba₃*CHCl₃ **79** der analoge, Chloroform-freie Komplex Pd₂dba₃ **78** eingesetzt, der als aktiver in dieser Reaktion beschrieben wird (Schema 5-10).^[88] Der polymere Komplex wurde wie bei den oben beschriebenen Testversuchen *in situ* erzeugt und die Edukte für die Katalyse anschließend zugegeben.



Schema 5-10: Asymmetrische Heck-Reaktion mit dem Copolymer **141i** als Ligand. P:Pd = 2.3:1, **67:66:75** = 1:3:2 (mk505).

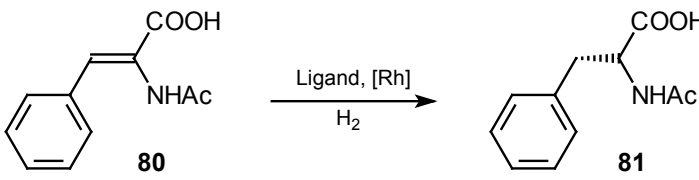
In zwischenzeitlich entnommenen Proben konnte kein Produkt nachgewiesen werden. Nach acht Tagen wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet, im Rohprodukt konnten jetzt Spuren des Produkts **69** durch ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Der Versuch, dieses durch Säulenchromatographie zu isolieren, schlug allerdings fehl, das Produkt schien sich auf Kieselgel teilweise zu zersetzen.

Aufgrund der langen Reaktionszeit bei schlechtem Umsatz und den Schwierigkeiten der Isolation des Produkts, selbst mit niedermolekularen Liganden, wurde der Einsatz der (DMHIC)-(2DPEIC)-Copolymere in der Heck-Reaktion aufgegeben. Statt dessen wurde sich einer einfacher durchzuführenden Katalyse zugewandt.

Asymmetrische Hydrierung

Vor dem Einsatz der Polymere in der Katalyse wurden wiederum einige Vorversuche mit niedermolekularen Liganden oder Blindversuche ohne Ligand durchgeführt. Wie auch bei der Heck-Reaktion sollten so Vergleichsdaten erhalten und die Reaktion erprobt werden. Als erster Testligand wurde *rac*-BINAP **4** gewählt, als ein enantiomerenreiner (-)-Norphos **94**, das aus den in Kapitel 3 beschriebenen Arbeiten verfügbar war. Für einen Blindversuch wurde Poly-(hexylisocyanat) **54** als „Ligand“ zugesetzt, das als Polyisocyanat ohne Donoratome in den Seitenketten nicht fähig sein sollte, Rhodium zu komplexieren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5-5 zusammengefaßt.

Tabelle 5-5: Vorversuche zur Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung.^[a]

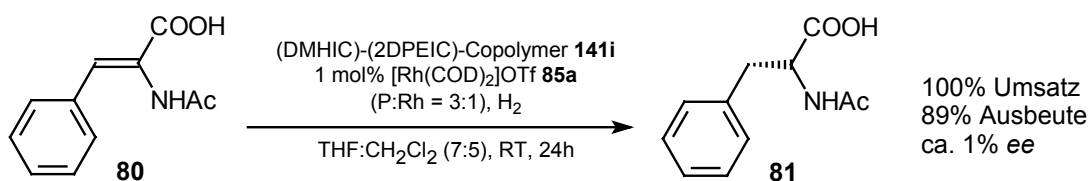
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: right;"> <p>$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ 84a</p> <p>$[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ 85a</p> </div> </div>								
Nr.	mk#	Ligand	[Rh]	Lösungsmittel	mol% Rh	Zeit (h)	Umsatz (%) ^[b]	ee (%) ^[c]
1	550	(-)-Norphos 94	84a	THF/MeOH (7:3)	1.9	66	10	-
2	554	(-)-Norphos 94	84a	THF/Toluol/MeOH (1:1:10)	1.7	20	100	76
3	644	<i>rac</i> -BINAP 4	85a	CH ₂ Cl ₂ /MeOH (9:1)	1.0	27	100	-
4	568	Poly-HIC 54^{P2}g ^[d]	85a	CH ₂ Cl ₂ /MeOH (9:1)	0.9	168	11	-

[a] Katalysator vorgeformt aus dem Ligand und dem Precursor, P/Rh-Verhältnis 3:1, anschließend gefriergetrocknet und in CH₂Cl₂/MeOH (9:1) gelöst. Nach Zugabe von **80** Austausch des Gasraums gegen H₂. [b] durch ¹H-NMR einer entnommenen Probe bestimmt; [c] ee-Bestimmung durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturangaben;^[19] [d] 30 eq Monomereinheiten bezgl. Rh.

Die Experimente mit Norphos als Ligand (Nr. 1 und 2) bestätigen die Lösungsmittelabhängigkeit der Aktivität von Rhodiumkomplexen aus dem Chlorid-haltigen Precursor **84a**. Nur in Lösungsmittelgemischen mit einem hohen Alkoholanteil wird eine hohe Aktivität erzielt. Da die Polyisocyanate generell schlecht löslich in Alkoholen sind, erscheint die Verwendung von Precursoren wie **85a** mit nichtkoordinierenden Anionen sinnvoll, deren Aktivität unabhängig vom Lösungsmittel ist.

Dies wurde durch die Katalyse mit *rac*-BINAP **4** als Ligand bestätigt (Nr. 3), die Katalyse verlief mit hoher Aktivität in einem Lösungsmittelgemisch, das nur geringen Alkoholanteil aufwies. Dieser wurde lediglich verwendet, um das polare Edukt **80** zu lösen. Die Reaktion unter gleichen Bedingungen mit Poly-HIC **54^{P2}g** als „Ligand“ (Nr. 4) verlief anfangs ohne erkennbaren Umsatz. Erst nachdem nach ca. 50 Stunden elementares Rhodium ausfiel, wurde ein geringer Umsatz beobachtet. Polyisocyanate ohne Donoratome in den Seitenketten können also erwartungsgemäß nicht als Liganden für die Rhodium-katalysierte Hydrierung wirken. Die beobachtete Aktivität des ausgefallenen Rhodiums legt nahe, solche Reste nach Beendigung der Reaktion sorgfältig zu entfernen, um unerwünschte Hintergrundreaktionen bei anschließenden Katalysatortests im selben Gefäß zu vermeiden. Die Reaktionsgefäße wurden daher in der Folge immer mit Königswasser gespült. Das Polymer **54^{P2}g** konnte nach der Reaktion durch Ausfällen in Methanol wiedergewonnen werden, Polyisocyanate sind also unter den Bedingungen dieser Katalyse stabil.

Nach diesen Befunden wurde das deboranierte Phosphan-funktionalisierte Polyisocyanat **141i** als Ligand in asymmetrischen Hydrierung eingesetzt. Da es den höchsten spezifischen Drehwert der synthetisierten (DMHIC)-(2DPEIC)-Copolymere aufweist, wurde auch die höchste potentielle Selektivität erwartet. Analog zu den obigen Bedingungen, unter denen die Katalyse mit dem Ligand BINAP durchgeführt wurde, wurde auch hier der Katalysator *in situ* im Reaktionslösungsmittel erzeugt. Auf die Löslichkeit des Polymers und der Säure **80** abgestimmt, wurde allerdings ein THF:CH₂Cl₂-Gemisch (7:5) verwendet (Schema 5-11).



Schema 5-11: Rhodium-katalysierte asymmetrische Hydrierung von *N*-Acetamidocinnamsäure **80** mit dem (DMHIC)-(2DPEIC)-Copolymer **141i** als Ligand. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses durch Vergleich des spezifischen Drehwerts mit Literaturangaben.^[19]

Es zeigte sich, daß der aus dem Polyisocyanat-Ligand erhaltene Rhodium Katalysator eine hohe Aktivität in der Testreaktion aufweist, ähnlich dem Testsystem aus *rac*-BINAP **4**. Die Reaktion weist allerdings keinerlei Stereoselektivität auf.

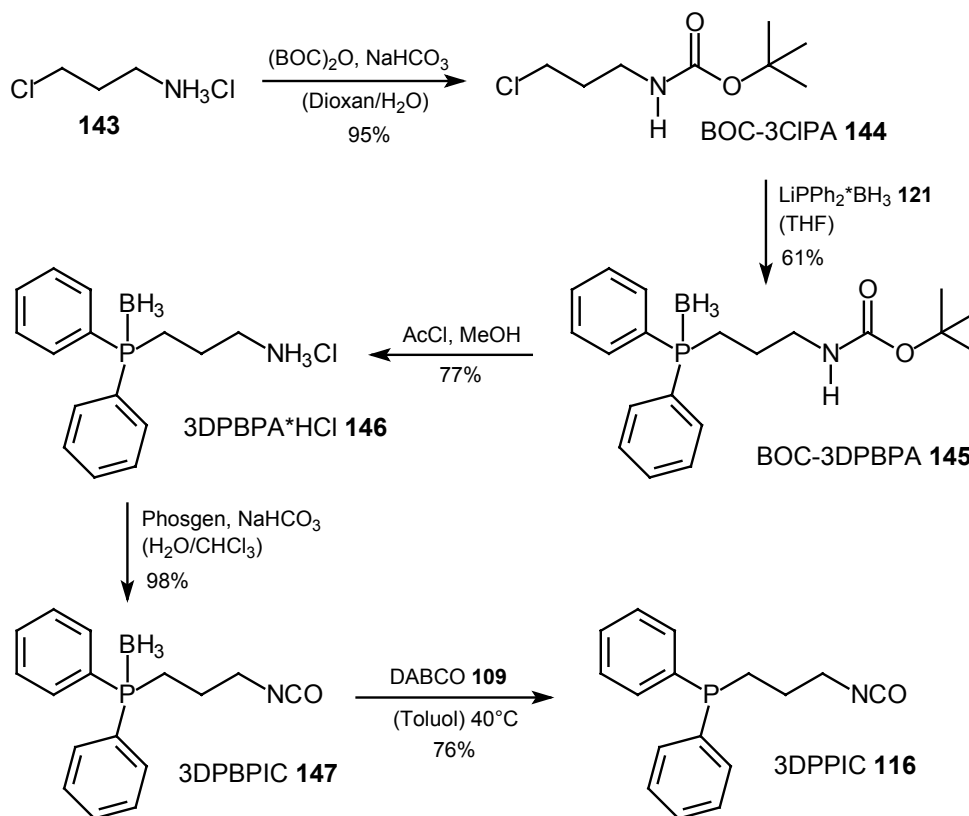
Die fehlende Selektivität könnte mit der nicht einhändig helicalen Struktur der Polymerkette zusammenhängen. Eine solche wurde selbst mit „sergeant“-Anteilen von ca. 50% noch nicht erreicht, da die Monomere nicht statistisch, sondern blockweise entlang der Hauptkette verteilt sind. Für eine statistische Verteilung könnte eine strukturelle Ähnlichkeit von „sergeant“- und „soldier“-Monomeren vorteilhaft sein, um Unterschiede in der Reaktivität zu minimieren und eventuelle Aggregationen einer Monomersorte zu verhindern.

Mit dem homologen Monomer 3-(Diphenylphosphanyl)-propylisocyanat **116** (3DPPLIC) sollte eine größere strukturelle Ähnlichkeit mit dem „sergeant“ DMHIC **16** erreicht werden, da es eine längere Alkylkette zwischen Isocyanat und Phosphan besitzt. Weitere Untersuchungen zum Einsatz in der asymmetrischen Katalyse wurden daher an diesem Monomer vorgenommen.

5.3 Polymere mit 3-(Diphenylphosphanyl)-propylisocyanat

5.3.1 Synthese des Monomers

Das neuartige Monomer 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propylisocyanat **147** (3DPBPIC) wurde ausgehend von 3-Chlorpropylamin Hydrochlorid **143** hergestellt, in einer zur Synthese des niederen Homologen 2DPBEIC **124** analogen Sequenz (Schema 5-12). Die Synthese verlief über das BOC-geschützte 3-Chlorpropylamin **144**, aus dem durch Reaktion mit Lithiumdiphenylphosphid-boran **121** das Phosphan **145** in mittlerer Ausbeute erhalten wurde. Nach saurer Entschützung mit methanolischer HCl wurde das Amino-Hydrochlorid **146** als stabile Vorstufe des Isocyanats erhalten. Reaktion mit Phosgen im Chloroform/Wasser-Zweiphasensystem lieferte das Isocyanat **147** in sehr guter Ausbeute, aus dem durch Entschützung mit DABCO **109** das freie Phosphan-Isocyanat **116** erhalten werden konnte (Schema 5-12).



Schema 5-12: Synthesewege zu den Isocyanat-Monomeren **147** und **116**.

Das Boran-geschützte Monomer 3DPBIC **147** konnte somit in vier Stufen mit 44% Gesamtausbeute erhalten werden. Die Deboranierung von 3DPBPIC verlief zwar mit akzeptabler Ausbeute von 76%, lieferte das Monomer 3DPPIC **116** allerdings stark verunreinigt. Die Reinigung durch Filtration über Kieselgel war wie bei 2DPBEIC **124**

möglich, aber schlecht reproduzierbar und mit relativ großen Verlusten verbunden. Daher wurde bis auf einen Fall nur das Boran-geschützte Monomer **147** für die Polymerisation eingesetzt.

Aufgrund der weniger guten Erfahrungen mit der Synthese des niederen Homologen 2DPBEIC **124** aus der entsprechenden Carbonsäure (Schema 5-3) wurde diese Route hier nicht weiter verfolgt.

In ^{13}C -NMR-Spektren zeigen die synthetisierten Phosphan-Borane ebenso wie die homologen Ethylderivate (Abbildung 5-3) $^nJ(\text{C},\text{P})$ -Kopplungskonstanten, die denen von Phosphanoxiden ähnlich sind (Abbildung 5-8).

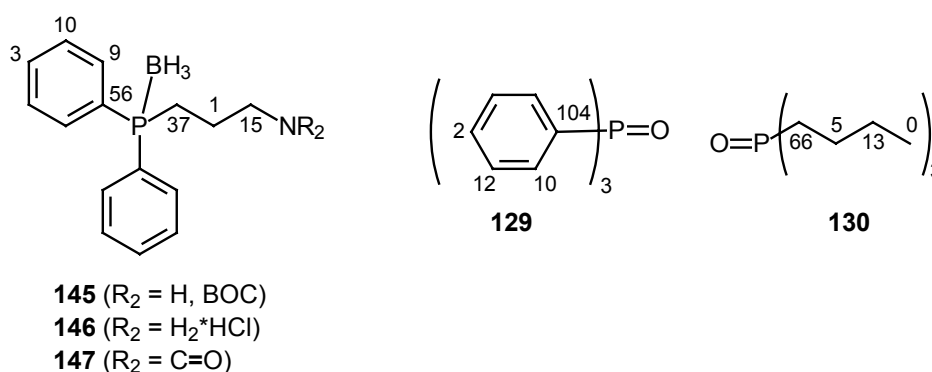


Abbildung 5-8: Vergleich der $^nJ(\text{C},\text{P})$ -Kopplungskonstanten der synthetisierten Phosphan-Borane **145**, **146** und **147** (Durchschnittswerte) mit denen von Phosphanoxiden.^[122]

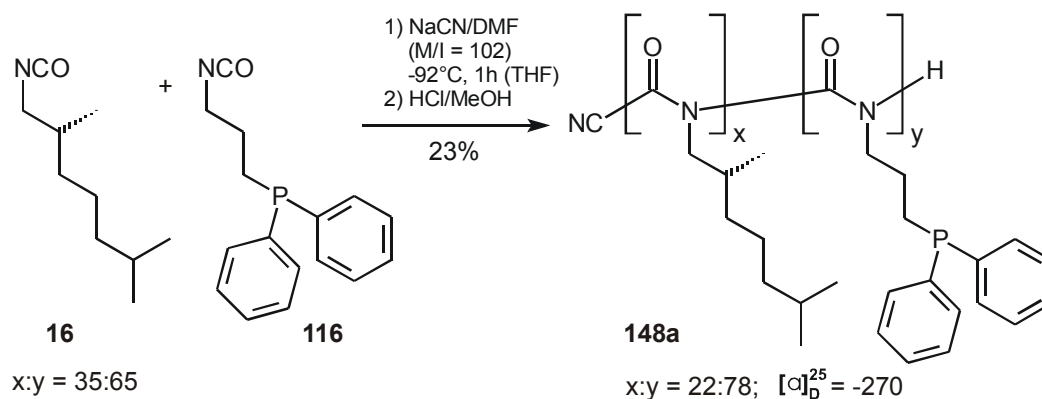
Die charakteristischen Werte ermöglichten bei anderen strukturverwandten Phosphan-Boranen eine einfache Signalzuordnung im ^{13}C -NMR-Spektrum.

5.3.2 Polymerisation und Analytik

Polymerisation

Nach den Erfahrungen bei der Polymerisation von 2DPBEIC **124** (Kapitel 5.2.2) wurden die Monomere 3DPBPIC und 3DPPIC nur noch mit den neuentwickelten Methoden **P3** und **P4** (Kapitel 4.1.2) polymerisiert. Aufgrund der auch mit diesen Methoden zu erwartenden relativ schlechten Löslichkeit wurde auf die Synthese eines Homopolymers verzichtet und in allen Reaktionen der „sergeant“ DMHIC **16** als Löslichkeitsvermittler zugesetzt.

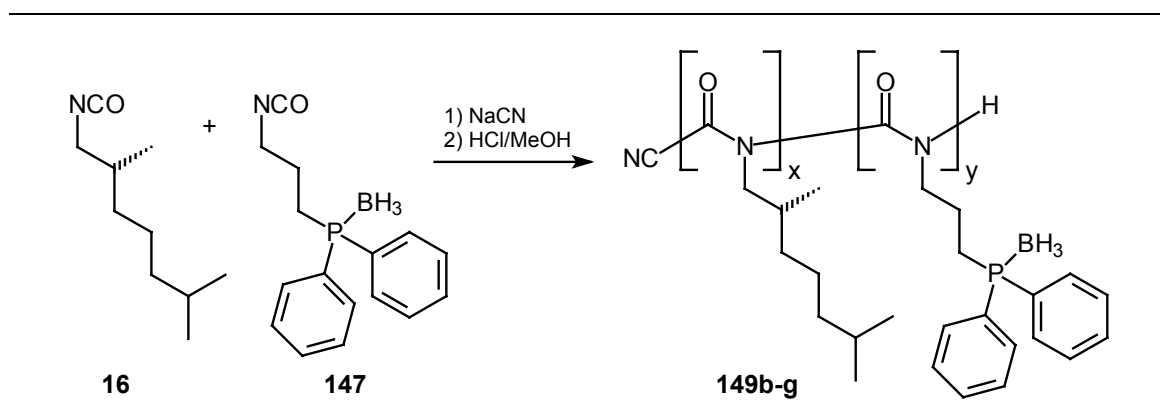
In einem ersten Versuch wurde das deboranierte Monomer 3DPPIC mit DMHIC copolymerisiert (Schema 5-13).



Schema 5-13: Synthese des Copolymers **148a** aus 3DPPIC **116** und DMHIC **16** mit Methode **P3** (mk552).

Das Polymer wurde mit einer Ausbeute von nur 23% erhalten. Im Zentrifugat konnten durch ^1H -NMR-Spektroskopie nur die aus den zurückbleibenden Monomeren hervorgegangenen Methylcarbamate eindeutig nachgewiesen werden, die Reaktionszeit war mit einer Stunde also nicht lang genug gewählt worden. Im ^1H -NMR-Spektrum des Polymers zeigte sich, daß wieder bevorzugt das Phosphan-Isocyanat eingebaut wurde, der Anteil des „sergeants“ DMHIC im Copolymer betrug ca. 22% gegenüber 35% im Ansatz. Die Analyse mittels GPC ergab eine erstaunlich große Molekulargewichtsverteilung bei einer äußerst geringen Signalintensität, so daß das Chromatogramm nicht eindeutig auszuwerten war. Die Löslichkeit entsprach der der homologen deboranierten Polymere mit dem Monomerbaustein 2DPEIC **115**: sie war gut in Toluol, Chloroform und THF und schlecht in Methanol oder Aceton. Im festen Zustand erwies sich das Polymer als luftstabil, in Lösung als oxidationsempfindlich.

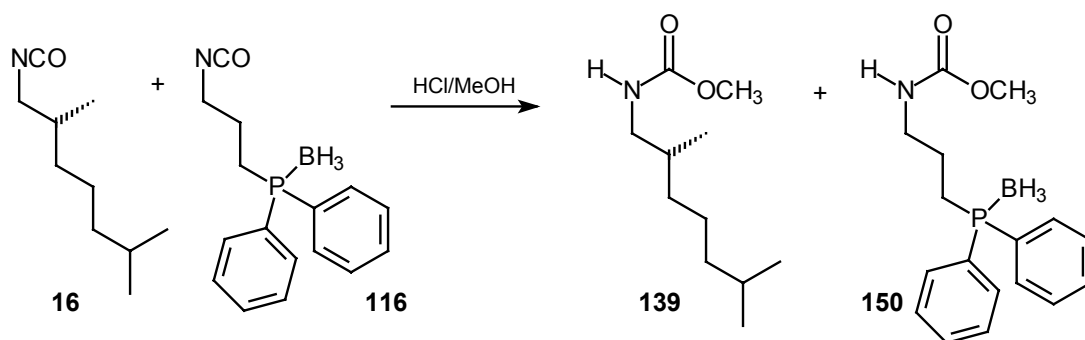
Aufgrund der schlechten Polymereigenschaften und der mit größerem Arbeitsaufwand verbundenen Notwendigkeit, mit freien Phosphanen unter Sauerstoffausschluß arbeiten zu müssen, wurden die weiteren Polymerisationen mit dem Boran-geschützten Monomer 3DPBPIC **147** durchgeführt. Die Ergebnisse der Copolymerisation von **147** mit DMHIC **16** sind in Tabelle 5-6 zusammengefaßt:

Tabelle 5-6: Copolymerisation von DMHIC **16** und 3DPBPIC **147**.^[a]


149	mk#	Methode	Zeit (h)	Ausbeute (%) ^[b]	A(x/y) ^[c]	P(x/y) ^[d]	M/I ^[e]	N ^[f]	PDI ^[f]	[α] _D ²⁵
b	588	P3	2.5	7	65/35	-	98	n.b.	n.b.	n.b.
c	595	P3	14	28	36/64	6/94	99	— ^[h]	— ^[h]	-83
d	488	P3	17	55	49/51	18/82	96	80	2.59	-207
e	576	P4	16.5	56 ^[g]	51/49	24/76	101	90	2.34	-241
f	632	P4	20	23	70/30	29/71	99	51	1.73	-242
g	635	P4	20	30	75/25	40/60	96	61	1.78	-280

[a] Initiator NaCN in DMF, Temperatur -91 bis -96°C, Abbruch mit methanolischer HCl, Reinigung durch Umfällen in Methanol, [b] bezgl. der eingesetzten Monommassen; [c] sergeant-soldier-Verhältnis im Ansatz [d] Monomerenverhältnis im Copolymer, bestimmt durch ¹H-NMR der durch basischen Abbau erhaltenen Trimerenmischung; [e] Monomer-Initiator-Verhältnis; [f] aus GPC-Messungen mit Polystyrol-Standards, daraus Berechnung von *N* mit Gleichung 5-2; [g] Gereinigt durch Waschen mit Methanol; [h] polymodal.

Wie auch bei den Versuchen mit dem homologen Monomer 2DPBEIC **124** zeigte sich, daß die Polymerisation relativ langsam verläuft: nach 2,5 Stunden Reaktionszeit konnte nur eine Ausbeute von 7% erhalten werden (**149b**). Im Zentrifugat konnten nur die Methylcarbamate **139** und **150** nachgewiesen werden, die im Fällungsmittel Methanol aus den unreaktierten Monomeren entstehen; die Reaktionszeit war also noch zu kurz gewählt (Schema 5-14).

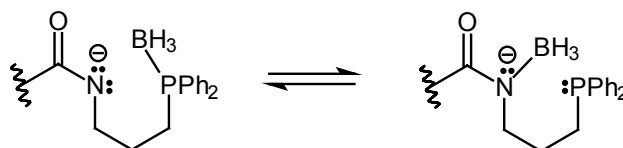


Schema 5-14: Entstehung der Methylcarbamate **139** und **150** aus nicht polymerisierten Monomeren im Zentrifugat.

Durch Verlängerung der Reaktionszeiten auf 14 bis 17 Stunden konnten die Ausbeuten auf bis zu 56% (**149d**, **e**) verbessert werden. Eine Verlängerung auf 20 Stunden lieferte schlechtere Ausbeuten (**149f**, **g**), obwohl im Zentrifugat immer noch nur die Methylcarbamate nachgewiesen werden konnten. Möglicherweise kam es in diesem Fall zu einem vorzeitigen Abbruch der Reaktion durch protische Verunreinigungen.

Die Analyse der Zentrifugate ergab interessanterweise in allen Fällen, daß die Trimerisierung als Nebenreaktion so gut wie nicht auftrat. Es konnten nur die aus den zurückbleibenden Monomeren hervorgegangenen Methylcarbamate eindeutig im ^1H -NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Diese außergewöhnliche Stabilität des anionischen Kettenendes über Reaktionszeiten von bis zu 20 Stunden hinweg - unabhängig vom Salzzusatz - könnte ein Hinweis auf intramolekularen Boran-Austausch sein, der über einen sterisch günstigen sechsgliedrigen Übergangszustand ablaufen könnte (Schema 5-15).



Schema 5-15: Vermuteter intramolekularer Boranaustausch zwischen dem anionischen Kettenende und einer Phosphan-Boran-Monomereinheit während der Polymerisation.

Dadurch könnte das anionische Kettenende stabilisiert und in seiner Reaktivität abgeschwächt werden, ähnlich wie durch die überschüssigen Natriumionen des zugesetzten Salzes NaBPh_4 . Damit ließen sich die notwendigen langen Reaktionszeiten erklären und der geringe Effekt des Zusatzes von NaBPh_4 . Vergleicht man die Polymerisationen mit der des deboranierten Monomers **116**, so fällt auf, daß dort eine

höhere Ausbeute nach kürzerer Zeit erreicht wurde (22% nach einer Stunde). Dies ist ein weiterer Hinweis auf den reaktionsverlangsamenden Effekt der Boran-Schutzgruppe.

Abgesehen von den langen Reaktionszeiten ist die offenkundige Stabilität des anionischen Kettenendes natürlich als sehr positiv zu bewerten. Da die Trimerisierung so stark unterdrückt wird, könnte man auch die Polymerisation bei höheren Temperaturen testen, um höhere Reaktionsgeschwindigkeiten zu erzielen. Die Verwendung des NaBPh₄-Zusatzes ist hier jedenfalls unnötig.

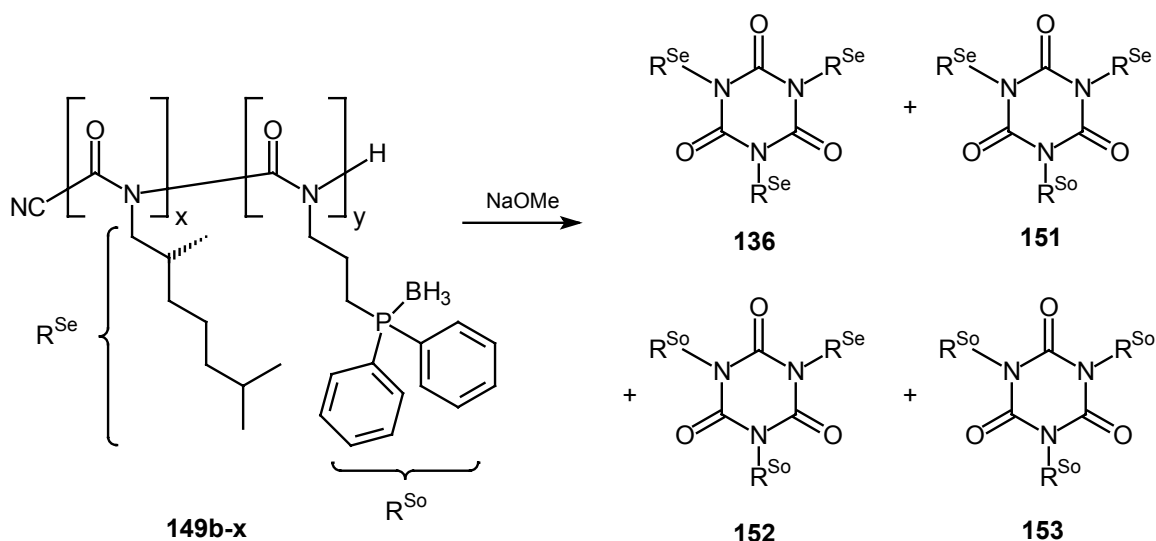
Die Löslichkeit der Copolymere ist in allen Fällen mäßig, aber hoch genug für die Analytik. Gute Lösungsmittel sind THF, CHCl₃ oder besser CH₂Cl₂, ähnlich wie für die analogen Copolymere mit 2DPBEIC **124**. Die Polymerisationsreaktion in THF verlief interessanterweise ohne Auftreten einer Trübung oder eines Niederschlags, obwohl nach Ausfällen der Polymere in Methanol und ihrer Trocknung sehr viel größere Mengen an THF zu ihrer Wiederauflösung benötigt wurden.

Die Löslichkeit hing wieder stark von der Behandlung der gefällten Polymere ab, sie war sehr viel besser, wenn die Polymere nicht direkt im Vakuum getrocknet, sondern in Suspension aus Benzol oder Dioxan gefriergetrocknet wurden. Die erhöhte Oberfläche der resultierenden Polymere könnte dafür verantwortlich sein. Mit **149d** wurde ein Vergleich angestellt: eine Portion des frisch gefällten Polymers wurde direkt im Vakuum getrocknet, eine andere aus einer Dioxan-Suspension gefriergetrocknet. Die erste Probe löste sich in THF oder CHCl₃ nicht mehr auf, die gefriergetrocknete Portion hingegen in beiden Lösungsmitteln.

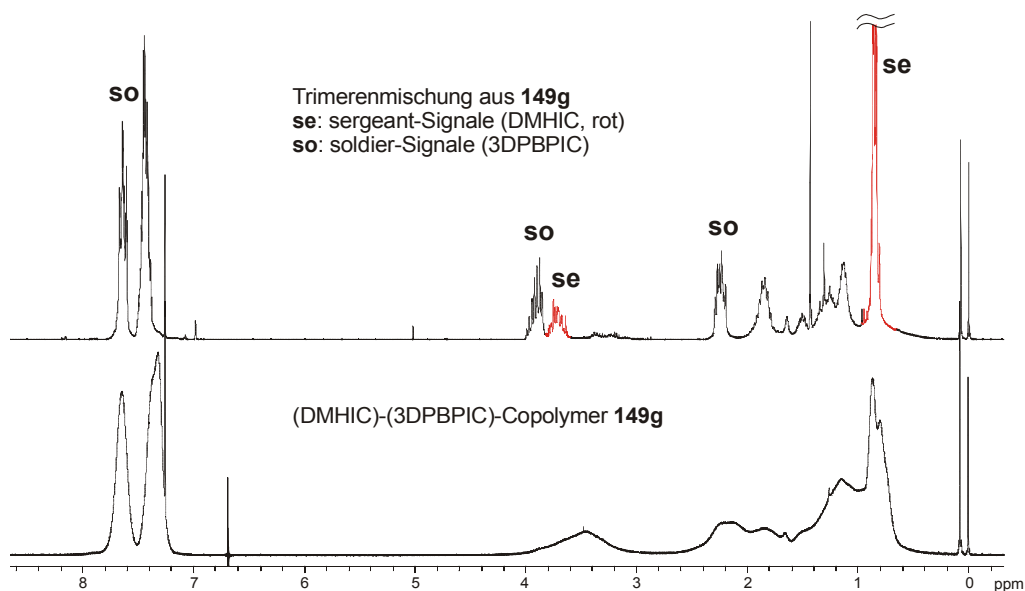
Der löslichkeitsvermittelnde Effekt des „sergeants“ DMHIC konnte mit den Polymeren **149f** und **149g**, die einen relativ hohen Anteil an DMHIC im Copolymer haben, bestätigt werden. Beide waren generell recht gut löslich und lösten sich sogar in Benzol, in dem die anderen Polymere mit geringerem DMHIC-Anteil keinerlei Löslichkeit aufwiesen.

Analyse der Copolymerzusammensetzung

Zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung wurde wieder der basische Abbau der Polyisocyanate mit Natriummethanolat ausgenutzt und die erhaltene Mischung der Trimere **136**, **151**, **152** und **153** analysiert (Schema 5-16).


 Schema 5-16: Trimerisierung der Copolymere **149** durch basischen Abbau.

Die Signale der Seitenketten in den Trimeren konnten im ^1H -NMR-Spektrum identifiziert und integriert werden, die Signale im Spektrum des Polymers waren dagegen durch die starke Linienverbreiterung nicht genau auswertbar (Abbildung 5-9). Die Zuordnung der Signale der 3-(Diphenylphosphanyl-boran)-propyl-Seitenketten im Trimer gelang durch Vergleich mit dem Monomer 3DPBPIC **147**.


 Abbildung 5-9: ^1H -NMR des (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymers **149g** und der durch basischen Abbau daraus hergestellten Trimerenmischung mit Zuordnung ausgewählter isolierter Signale (300 MHz, 293 K, CDCl_3).

Der Vergleich der Monomer-Verhältnisse in den Ansätzen und Copolymeren aller durchgeführten Polymerisationen zeigt, daß wieder bevorzugt das „soldier“-Monomer

eingebaut wurde, obwohl es das sterisch anspruchsvollere ist - ähnlich wie im Falle des homologen (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymers **134**. Eine erhöhte Reaktivität oder eine Aggregation der polaren Phosphanyl-Boran-Isocyanate um das anionische Kettenende könnte dafür verantwortlich sein. Der bevorzugte Einbau trat allerdings auch bei dem deboranierten Monomer 3DPPIC im Copolymer **148a** auf. Ein festes Verhältnis zwischen der eingesetzten und der tatsächlich einpolymerisierten Menge der Monomere läßt sich nicht feststellen, annäherungsweise wurde nur die Hälfte des eingesetzten „sergeants“ DMHIC eingebaut.

Mit diesen Befunden schien es fraglich, ob eine statistische Verteilung der Monomereinheiten im Copolymer vorliegt. Diese Frage konnte wieder durch die Analyse der durch basischen Abbau erhaltenen Trimerenmischung (Schema 5-16) geklärt werden.

Mit dem Copolymer **149g** gelang der Einbau einer relativ ausgewogenen Menge an „sergeants“ und „soldiers“ (40:60), dies sollte den Nachweis der statistischen Verteilung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie ermöglichen,^[51] da in der Trimerenmischung die vier unterschiedlichen Trimere in analysierbaren Mengen vorliegen sollten. In der aus diesem Polymer erhaltenen Trimerenmischung konnten tatsächlich die Carbonyl-Signale aller Trimere separat beobachtet und zugeordnet werden (Abbildung 5-10).

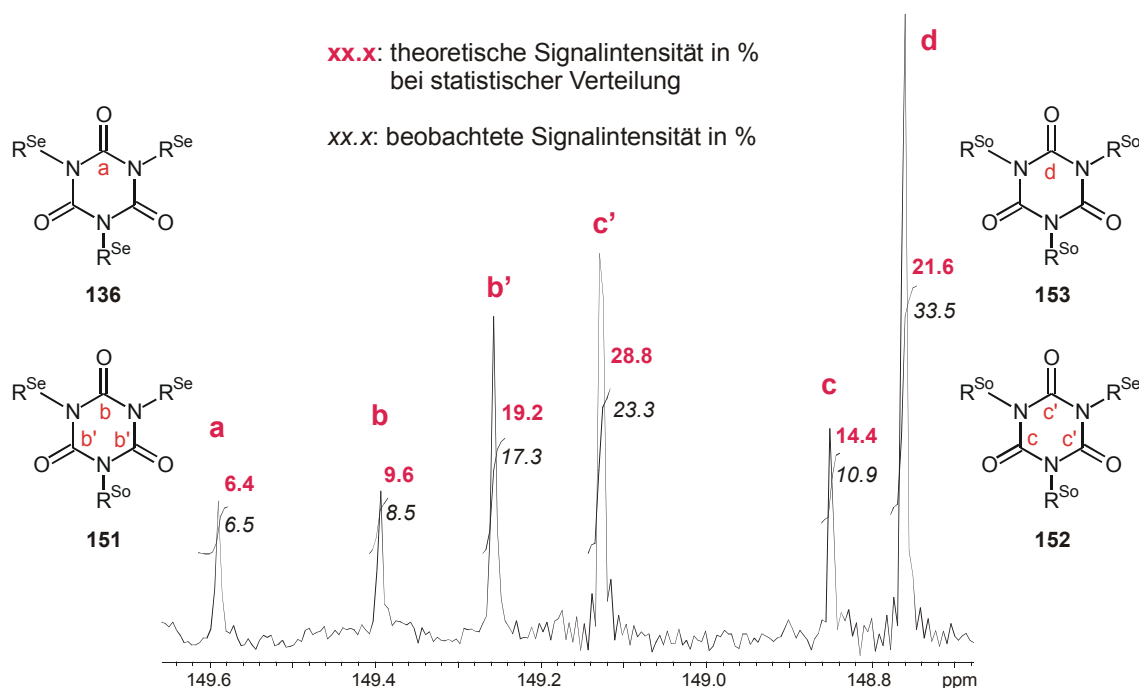


Abbildung 5-10: Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum der aus **149g** erhaltenen Trimerenmischung mit Zuordnung der Carbonylsignale; Signalintensitäten bzw. -höhen in % der Summe (mk635, 125.7 MHz, CDCl_3 , 293 K, $D_1=5\text{s}$, 2500 scans).

Die Lage der beobachteten Signale entsprechen den Resultaten von Green mit Copolymeren aus DMHIC **16** und HIC **59**^[51] und den mit dem (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymer **134h** gemachten: Die Homotrimer zeigen jeweils nur ein Signal, **136** bei 149.6 (**a**) und **153** bei 148.75 ppm (**d**), die chemischen Verschiebungen der gemischten Trimere liegen dazwischen.

Der Vergleich mit den theoretischen Vorhersagen für eine statistische Verteilung (Schema 5-8) zeigt eine recht gute Übereinstimmung, lediglich das Homotrimer **153** des Phosphan-Boran-Isocyanats 3DPBPIC **147** erscheint deutlich häufiger als zu erwarten wäre. Die Signalkopie der gemischten Trimere **151** (**b**, **b'**) und **152** (**c**, **c'**) entsprechen sehr gut dem theoretischen 1:2-Verhältnis. Das Monomerverhältnis im Copolymer kann durch die Summierung der Signalintensitäten von **a**, **b'** und **c** bzw. **b**, **c'** und **d** erhalten werden und entspricht mit 34.7 : 65.3 in etwa dem aus dem ^1H -NMR bestimmten von 40:60.

Die Monomerenverteilung im Copolymer kann also als annähernd statistisch angenommen werden, auch wenn eine gewisse Bevorzugung für den blockweisen Einbau des Monomers 3DPBPIC vorliegt, welches auch neben dem Monomer DMHIC bevorzugt einpolymerisiert wird. Damit bestätigt sich die Vermutung, daß Monomere

mit größerer struktureller Ähnlichkeit auch stärker zum statistischen Einbau in Copolymeren neigen.

Die optischen Aktivitäten der verschiedenen Polymere zeigen im Gegensatz zu den (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymeren einen klaren Trend zu höheren spezifischen Drehwerten bei höherem „sergeant“-Anteil im Copolymer. Sie legen allerdings auch nahe, daß die chirale Induktion des „sergeants“ DMHIC **16** nicht so hoch ist, wie in den bekannten Copolymeren mit HIC **59**.^[51] Selbst bei einem Einbau von 40% des „sergeants“ ist der spezifische Drehwert des DMHIC-Homopolymers **17** von $[\alpha]_D^{20} = -500$ ^[51] noch nicht erreicht (**149g**, $[\alpha]_D^{25} = -280$, Tabelle 5-6). Die bloße Betrachtung des spezifischen Drehwerts vernachlässigt allerdings die sehr unterschiedlichen Molmassen der Monomere, wodurch der Vergleich von Copolymeren unterschiedlicher Zusammensetzung ungenau wird.

Zum Vergleich unterschiedlicher Substanzen geeignet ist die molare Drehung $[\Phi]$, die mit $[\Phi] = [\alpha] \cdot M / 100$ definiert ist und sich damit nicht, wie der spezifische Drehwert auf die Stoffmasse, sondern auf die Stoffmenge bezieht.^[137] Da die Molmasse M der Polymere nicht eindeutig zugänglich ist und die spezifischen Drehwerte nur untergeordnet davon abhängen, wurde hier die durchschnittliche molare Masse einer Monomereinheit im Copolymer, M^{OME} , verwendet (Gleichung 5-1). Die resultierende molare Drehung, die sich nun auf eine Monomereinheit bezieht, wurde daher „relative molare Drehung“, $[\Phi^{\text{rel}}]_{\lambda}^T$, genannt (Gleichung 5-5).

$$[\Phi^{\text{rel}}]_{\lambda}^T = \frac{[\alpha]_{\lambda}^T \times M^{\text{OME}}}{100}$$

Gleichung 5-5: Definition der relativen molaren Drehung von Copolymeren.

Diese ist zur Verdeutlichung des nichtlinearen Effekts des „sergeants and soldiers“-Experiments deutlich besser geeignet, wie die grafische Darstellung im Vergleich mit dem literaturbekannten^[51] (DMHIC)-(HIC)-Copolymer **60** zeigt (Abbildung 5-11).

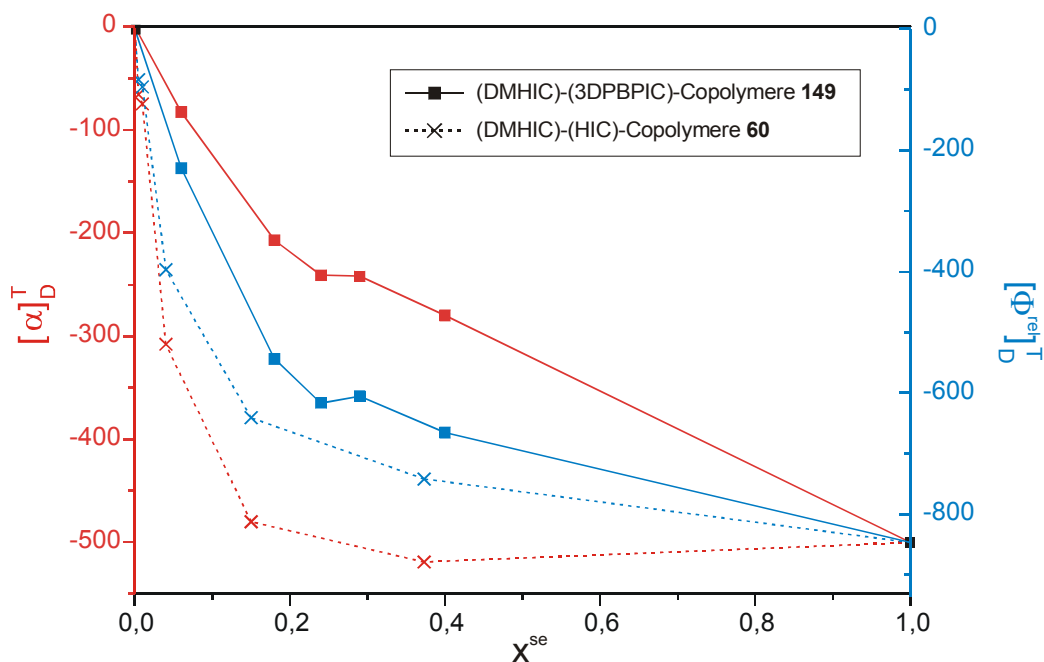


Abbildung 5-11: Vergleich des nichtlinearen Effekts bei „sergeants and soldiers“-Copolymeren **149** und **60**^[51]: spezifischer Drehwert $[\alpha]$ und relative molare Drehung $[\Phi^{rel}]$ in Abhängigkeit von der Copolymerzusammensetzung ($T = 25^\circ\text{C}$ (**149**) bzw. 20°C (**60**), x^{se} : Molenbruch der DMHIC-Einheiten im Copolymer).

Der Vergleich der beiden Copolymere zeigt, daß die chirale Induktion des „sergeants“ DMHIC **16** in beiden Fällen durchaus vergleichbar groß ist, wenngleich im (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymer **149** etwas kleiner. Der bloße Vergleich der spezifischen Drehwerte der Copolymere mit dem des „sergeant“-Homopolymers ($x^{se} = 1$) ist also zu ungenau. Im Copolymer **149** erscheinen die spezifischen Drehwerte als relativ gering, da der Massenanteil des „soldiers“ 3DPBPIC **147** gegenüber des „sergeants“ hoch ist. Im Copolymer **60** sind die Verhältnisse umgekehrt: der „soldier“ HIC **59** hat ein geringeres Molekulargewicht als der „sergeant“ DMHIC, dadurch erscheinen die spezifischen Drehwerte überhöht, der Betrag des spezifischen Drehwerts bekommt ein Maximum bei einem „sergeant“-Anteil von 37%. Bei Betrachtung der relative molare Drehung $[\Phi^{rel}]$ ergibt sich dagegen ein stetiger Verlauf. Die Berücksichtigung der durchschnittlichen Molmasse M^{OME} der Copolymere gibt den nichtlinearen Effekt also besser wieder.

Der spezifische Drehwert einer Lösung des Polymers **149c** wurde über einen Zeitraum von 15 Tagen verfolgt, er blieb in dieser Zeit innerhalb einer Schwankung um 1%

konstant. Dadurch bestätigt sich, daß die helicale Struktur der Phosphor-substituierten Copolymere in Lösung stabil ist und die bevorzugte Helixgängigkeit erhalten bleibt.

Bestimmung der Kettenlänge

Die Analytik der Polymere durch GPC erfolgte wie in Kapitel 5.2.2 für die (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymere **134** beschrieben, die Kettenlänge N^{GPC} wurde ebenso mit Gleichung 5-2 aus dem Zahlenmittel der Molmasse, M_n , berechnet.

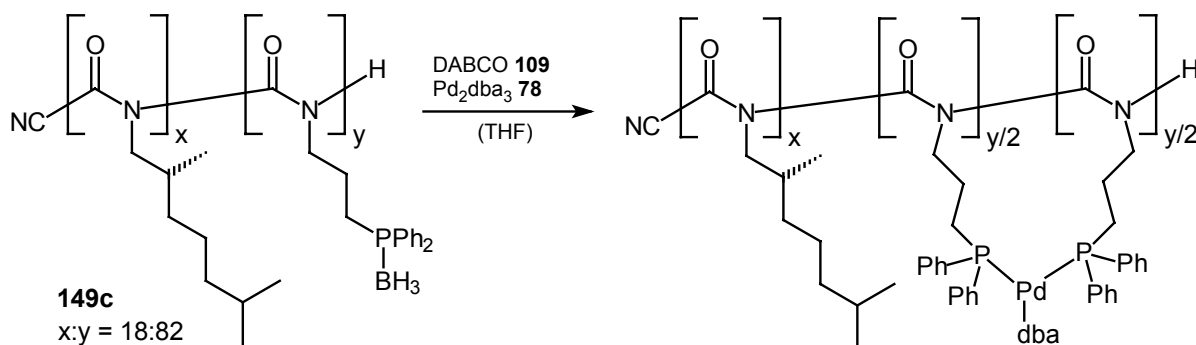
Die Betrachtung der ermittelten Kettenlängen N^{GPC} zeigt, daß der Effekt der Zugabe von NaBPh_4 auf die Polymerisation sehr viel geringer ist, als bei der Homopolymerisation von HIC **59**. Der Vergleich des Eintrags **d** (ohne Salzzusatz) mit den Einträgen **e-g** (mit Salzzusatz) zeigt keine eindeutigen Unterschiede. Die Kontrolle über die Kettenlänge ist mit oder ohne Salzzusatz offenbar relativ gut, die mit GPC ermittelten Kettenlängen entsprechen in etwa dem eingesetzten Monomer-zu-Initiator-Verhältnis. Die Polydispersitätsindices sind mit Werten bis zu 2.6 eher hoch.

Zur Bestimmung der Kettenlänge mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie standen noch nicht genügend Daten zur Verfügung, da die Polymerisation mit dem isotopenreinen Na^{13}CN erst im späteren Verlauf der Arbeit eingeführt wurde. Nur für das Polymer **149c** wurde mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine Kettenlänge von $N^{13\text{C}} = 918$ ermittelt. Da es in der GPC-Messung allerdings polymodal erscheint, konnte kein Vergleich angestellt werden.

5.3.3 Komplexierung und Deboranierung

Versuche der Deboranierung *in situ* und anschließenden Komplexierung

In einem NMR-Versuch sollte die *in situ* Deboranierung und Komplexierung des (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymers **149d** mit Palladium mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie direkt beobachtet werden. Dazu wurden das Polymer, DABCO **109** und der Palladium-Precursor-Komplex Pd_2dba_3 **78** zusammen unter Argon in einem NMR-Röhrchen in THF gelöst und in gewissen Zeitabständen spektroskopisch vermessen (Schema 5-17).



Schema 5-17: NMR-Versuch der *in situ* Deboranierung und Komplexierung des Copolymers **149d** mit Palladium, vermutete Struktur des polymeren Komplexes.

Im Laufe von drei Stunden konnte allerdings keine Veränderung festgestellt werden, es war nach wie vor nur das Signal der Phosphan-Borane zu sehen. Um die Deboranierung zu beschleunigen, wurde auf 40°C erwärmt, woraufhin soviel Niederschlag entstand, daß die weiteren Messungen unmöglich wurden. Der Niederschlag, der möglicherweise aus dem polymeren Komplex bestand, konnte aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht weiter analysiert werden.

Aufgrund der in den Kapiteln 5.2.4 und 5.3.4 erläuterten Entscheidung, die Heck-Reaktion mit polymeren Palladium-Komplexen wegen der schlechten Ergebnisse nicht weiter zu verfolgen, wurde auf weitere Experimente zur Komplexierung mit Palladium verzichtet.

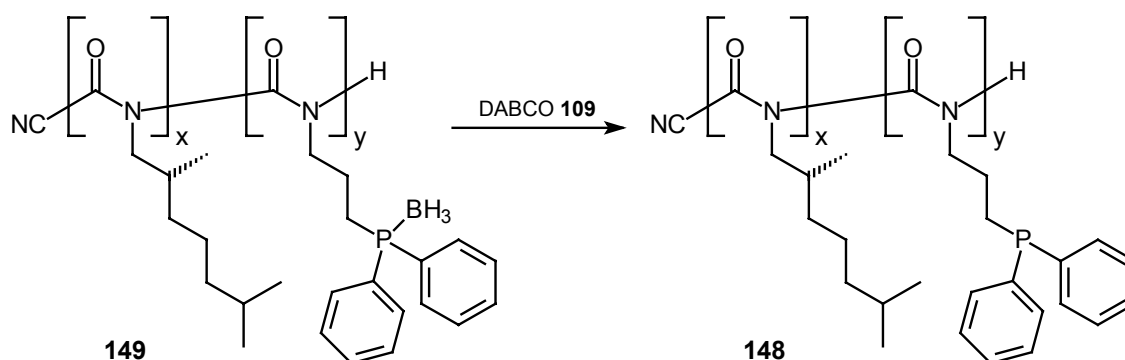
Analog zu dem obigen Versuch mit Palladium und analog zu literaturbeschriebenen Verfahren^[129] sollte auch die Deboranierung und Komplexierung mit Rhodium in einer *one pot* Reaktion getestet werden. Dazu wurde ein Versuch in einem NMR-Röhrchen durchgeführt, um den Verlauf der Reaktion durch ³¹P-NMR-Spektroskopie beobachten zu können: Im Röhrchen wurden 1 Äquivalent Rhodium-Precursor **84a**, 2 Äquivalente DABCO **109** und das (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymer **149d** (2 Äquivalente bezgl. M^{relDE}) in THF vorgelegt. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur zeigte sich nur etwa 10% einer neuen Spezies im ³¹P-NMR, nach einer Stunde bei 40°C entstand soviel gelber Niederschlag, daß eine weitere NMR-spektroskopische Untersuchung unmöglich wurde. Möglicherweise handelte es sich wieder um den polymeren Komplex, der aber aufgrund mangelnder Löslichkeit nicht weiter analysiert werden konnte.

Um gesicherte Erkenntnisse über die Komplexierungsfähigkeit der Phosphan-substituierten Copolymere und die Löslichkeit der entstandenen Komplexe zu erlangen,

wurden Komplexierungsversuche im Folgenden schrittweise durchgeführt und nur noch Boran-freie Polymere zur Komplexierung eingesetzt. Dazu mußten die Phosphangruppen der (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymere **149** zunächst entschützt werden.

Deboranierung

Die Deboranierungsreaktion zu den (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymeren **148** mit freien Phosphangruppen wurde wie bei den homologen (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymeren **134** mit DABCO **109** durchgeführt (Schema 5-18).



Schema 5-18: Deboranierung der Copolymere **149** zu den Phosphan-substituierten Copolymeren **148**.

Die beste literaturbekannte Deboranierungsmethode verläuft mit DABCO in Toluol bei 40°C.^[129] Da die untersuchten Polyisocyanate in Toluol nicht löslich waren, wurde zunächst mit THF gearbeitet.

Ein erster Versuch wurde in einem NMR-Röhrchen durchgeführt, da die Deboranierung im ³¹P-NMR-Spektrum gut zu beobachten ist: Die polymeren Phosphan-Borane weisen chemische Verschiebungen um 13 ppm auf, die freien Phosphane um -16 ppm. In dem Röhrchen wurde ein Äquivalent **149d** (bezgl. M^{relDE}) mit einem Äquivalent DABCO in THF angesetzt und im Verlauf der Reaktion wiederholt NMR-spektroskopisch untersucht. Die Reaktionsmischung war zu Anfang noch trüb, wurde aber im Verlauf der Reaktion klar, da die deboranierten Polymere **148** generell besser löslich sind. Nach vier Stunden bei Raumtemperatur waren erst 6% der Boran-Schutzgruppen entfernt worden, daher wurde es, wie in der Literatur angegeben, auf 40°C erwärmt. Nach etwa vier Tagen war 87% Deboranierung erreicht, allerdings wurde dabei auch etwa ein Drittel des Polymers zum Trimer abgebaut.

Um die Deboranierung zu beschleunigen und so vielleicht weniger Polymer durch basischen Abbau zu verlieren, sollte das Polymer **149d** in THF in Gegenwart eines

Überschusses DABCO (2.2 eq) deboraniert werden. Das überschüssige DABCO und das entstehende $\text{DABCO} \cdot \text{BH}_3$ **119** lassen sich generell gut entfernen, indem das Polymer in Methanol gefällt wird, wobei diese niedermolekularen Verbindungen in Lösung bleiben. Nach zwei Tagen Reaktionszeit bei 40°C war allerdings vollständige Trimerisierung eingetreten.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse, die aufgrund der Voruntersuchungen an Poly-HIC **54** nicht zu erwarten waren, wurden Deboranierungsversuche an Triphenylphosphan-Boran **117** als einfache Testverbindung durchgeführt. Um den basischen Abbau der Polyisocyanate zu unterdrücken, wurde der Zusatz von methanolischer HCl getestet, diese sollte nach eventuell auftretender Deprotonierung des Polymerkettenendes durch die Base DABCO eine rasche Reprotonierung bewirken. Um die Deboranierung wiederum nicht durch vollständige Protonierung der Base DABCO zu unterbinden, wurde nur ein Unterschuß HCl bezüglich DABCO verwendet (Tabelle 5-7).

Tabelle 5-7: Deboranierungsexperimente mit Triphenylphosphan-Boran in Gegenwart von HCl.

Nr.	LM ^[a]	mol% HCl ^[b]	t (h)	118 ^[c]
1	Toluol	5	17	100%
2	Toluol	10	17	100%
3	THF	10	60	100%
4	CH_2Cl_2	10	60	<100%

^[a] Lösungsmittel; ^[b] bezüglich **117**; ^[c] Ausbeute an **118** laut ^{31}P -NMR oder DC.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol höher als in polaren wie THF oder CH_2Cl_2 , dies entspricht den Literaturbefunden.^[129] Letztere sind allerdings sehr viel bessere Lösungsmittel für die Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanate. Die Zugabe von 10mol% HCl bezüglich des Phosphors verhindert die Deboranierung nicht, wenn ein Überschuß DABCO eingesetzt wird. Diese Methode konnte also bevorzugt in THF zur Deboranierung der Phosphan-substituierten Polymere eingesetzt werden.

Mit diesem Verfahren gelang dann tatsächlich die reproduzierbare Deboranierung der Polymere, der vollständige Abbau durch baseninduzierte Trimerisierung wurde verhindert (Tabelle 5-8).

Tabelle 5-8: Synthese der (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymere **148** durch Deboranierung der Copolymere **149**.^[a]

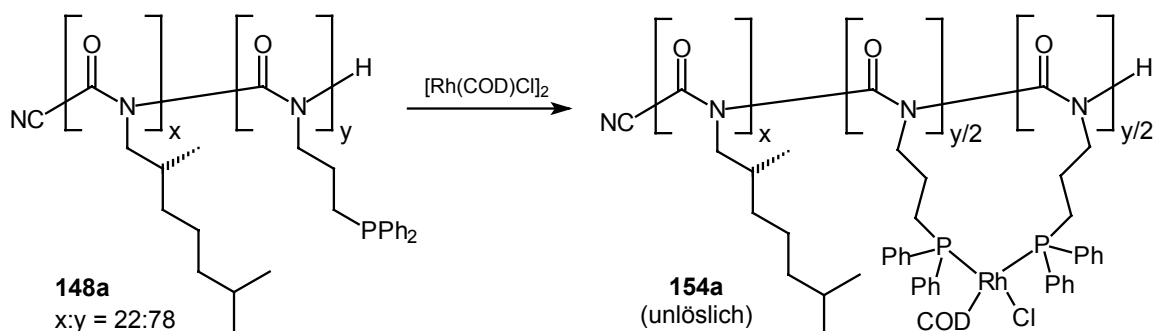
148	mk#	eq DABCO	Zeit (h)	Lösungsmittel	Ausbeute (%)^[b]	% Phosphan^[c]
d	603	3.1	144	Toluol/THF/CH ₂ Cl ₂ (6:4:2)	68	83
f	638	4.5	69	Toluol/THF (4:1)	73	67
g	640	5.5	69	Toluol/THF (4:1)	92	78

[a] Reaktion des Phosphan-Boran-Polymers bei RT in Gegenwart von 10 mol% HCl (in MeOH) mit DABCO **109** (bzgl. M^{relDE}); [b] bezgl. M^{OME}; [c] Deboranierungsgrad laut ³¹P-NMR.

Die deboranierten Polymere wurden in mittleren bis guten Ausbeuten erhalten, der Abbau der Polymere durch die Base DABCO konnte allerdings noch nicht vollständig verhindert werden. Auch der Entschützungsgrad der Phosphangruppen war hoch, aber nicht vollständig.

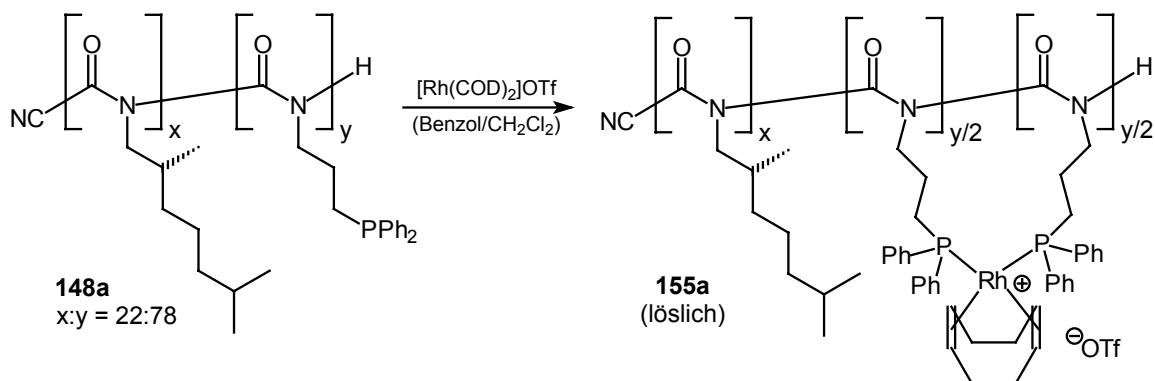
Komplexierung der deboranierten Polymere mit Rhodium

Das aus dem deboranierten Isocyanat erhaltene Polymer **148a** wurde in benzolischer Lösung mit einer Lösung des Rhodium-Precursors **84a** versetzt (2.2 Äquivalente Phosphan auf 1.0 Äquivalente Rhodium). Aus der durch **84a** anfänglich gelben Lösung fiel ein orange-gelber Niederschlag aus, die überstehende Lösung war danach nahezu farblos. Dies wurde als ein Hinweis gewertet, daß tatsächlich eine Komplexierung stattgefunden hatte und alles zugegebene Rhodium im Polymerkomplex gebunden war (Schema 5-19). Der Niederschlag konnte nach Gefriertrocknung allerdings in keinem Lösungsmittel gelöst werden.



Schema 5-19: Synthese und vermutete Struktur des unlöslichen polymeren Rhodium-Komplexes **154a** mit Chlorid als koordinierendem Anion (mk556).

Es mußte nun ein Weg gefunden werden, die polymeren Rhodium-Komplexe in löslicher Form herzustellen, um Analytik und homogene Katalyse zu ermöglichen. Dies gelang durch den Wechsel des Rhodium-Precursors zu $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ **85a**. Nach dem Zusammengeben mit dem Polymer **148a** in einem Benzol/ CH_2Cl_2 -Gemisch (7:5) zeigte sich ein Farbumschlag von rot nach gelb, ein Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexierung.



Schema 5-20: Synthese und vermutete Struktur des löslichen polymeren Rhodium-Komplexes **155a** mit Trifluormethansulfonat als nichtkoordinierendem Anion (mk564).

Das nach Gefriertrocknung erhaltene gelbe Pulver war in Acetonitril, CH_2Cl_2 und im Gemisch von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (1:1) löslich, unlöslich erwies es sich in reinem Methanol, THF oder Toluol.

Die Löslichkeit erwies sich für die Katalysatortests der asymmetrischen Hydrierung als ausreichend, da für diese Reaktion üblicherweise nur sehr kleine Katalysatormengen benötigt werden. Für detailliertere NMR-Untersuchungen waren diese Komplexe allerdings noch zu unlöslich. Es gelang, ein ^{31}P -NMR-Spektrum eines Komplexes aus $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ **85a** und dem (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymer **148g** aufzunehmen,

allerdings konnte für die Messung nur eine Menge von unter einem Milligramm in Lösung gebracht werden (Abbildung 5-12, **A**). Der Vergleich mit dem Spektrum des unkomplexierten Polymers (Abbildung 5-12, **B**), legt eine vollständige Komplexierung der Phosphan-Gruppen nahe, da das Signal der freien Phosphane verschwunden ist.

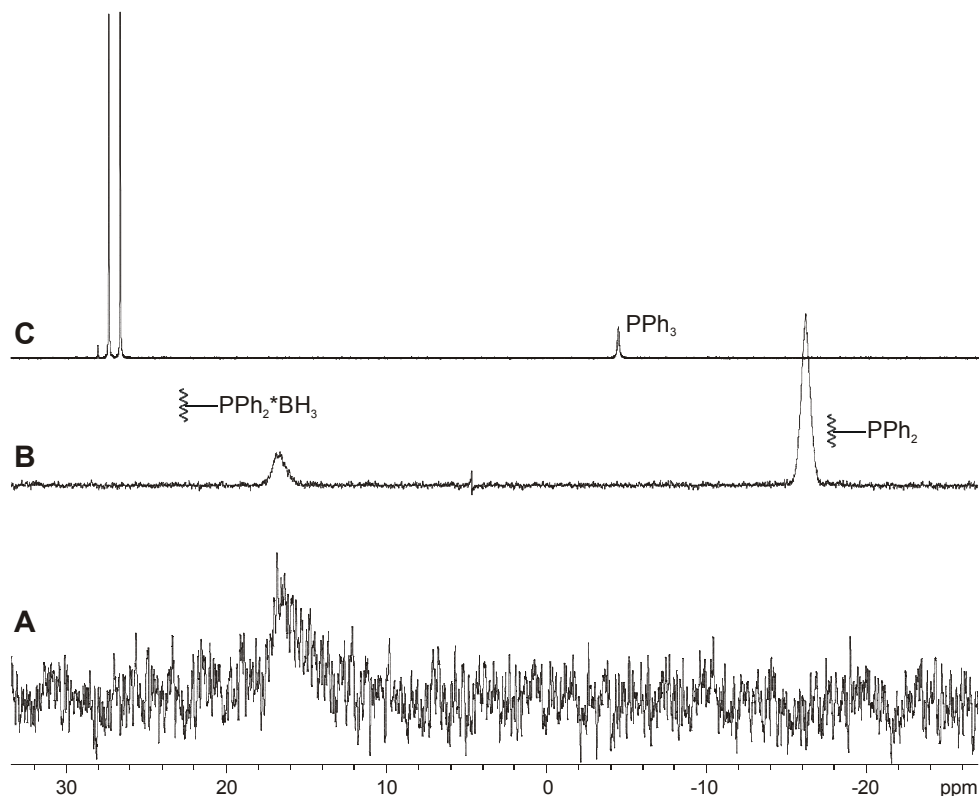


Abbildung 5-12: ^{31}P -NMR-Spektren der aus dem (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymer **148g** und $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf} **85a** erhaltenen Verbindung (**A**), von **148g** (**B**) und eines Komplexes aus 2. eq Triphenylphosphan und $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf} **85a** (**A**, **C**: 202.5 MHz, CD_2Cl_2 , **B**: 121.5 MHz, CDCl_3).$$

Der Vergleich mit dem Spektrum des in einem NMR-Röhrchen hergestellten Komplexes aus Triphenylphosphan **118** und $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf} **85a** (Abbildung 5-12, **C**) legt allerdings nahe, daß es sich bei dem Signal in **A** um unreaktiert vorliegende Phosphan-Boran-Gruppen, und nicht um einen Phosphan-Rhodium-Komplex handelt. Möglicherweise ist das Signal des vermuteten polymeren Rhodiumkomplexes nicht zu sehen, weil es zu einer starken Linienverbreiterung durch unterschiedliche Komplexgeometrien und -zusammensetzungen kam.$

Für genauere Untersuchungen ist die Synthese eines wesentlich besser löslichen Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanats notwendig.

5.3.4 Verwendung in der asymmetrischen Heck-Reaktion

Die Heck-Reaktion wurde analog zu den in Kapitel 5.2.4 durchgeführten Versuchen mit niedermolekularen und polymeren Liganden durchgeführt. Als Testreaktion wurde wieder die asymmetrische Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran **66** mit Phenyltriflat **67** gewählt, die Katalysatoren wurden *in situ* aus den Polyisocyanaten und dem Precursor Pd₂dba₃ **78** hergestellt (Tabelle 5-9).

Tabelle 5-9: Asymmetrische Heck-Reaktion: Phenylierung von 2,3-Dihydrofuran **66** mit Palladium-Katalysatoren aus polymeren Liganden.^[a]

Nr.	mk#	Ligand	mol% Pd	Base	Zeit (d)	Umsatz (%) ^[b]	Ausbeute (%) ^[c]	ee (%) ^[d]
1	509	149d ^[e]	9.7	DABCO 109	11	ca. 4	0.0	-
2	515	149d ^[e]	9.5	DABCO 109	15	ca. 31	13	ca. 1.5
3	566	148a	4.9	NEt ₃ Pr ₂ 75	13	ca. 12	-	-

[a] Erzeugung der Katalysatoren *in situ* (Phosphan/Pd ca. 2.5:1), anschließende Zugabe von **67**, **66** und Base (ca. 1:5:2) und Erwärmen im Ölbad; [b] laut ¹H-NMR des Rohprodukts; [c] isolierte Ausbeute nach Säulenchromatographie; [d] durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturangaben,^[133] [e] Ligand *in situ* durch DABCO deboraniert.

In den zwei ersten Versuchen (Nr. 1 und 2) wurde das Boran-geschütztes Polymer **149d** eingesetzt, das *in situ* durch DABCO **109** deboraniert werden sollte, welches gleichzeitig auch als Base für die Heck-Reaktion eingesetzt wurde. Im ersten Versuch wurden der Ligand, der Palladium-Precursor und DABCO für 15 Minuten bei 40°C gerührt, bevor alle anderen Reagenzien zugegeben wurden, im zweiten Versuch für eine Stunde. Der deutlich geringere Umsatz im ersten Fall bei ansonsten vergleichbaren Bedingungen spricht dafür, daß weniger aktiver Katalysator gebildet wurde. Der aus dem Boran-freien Polymer **148a** gebildete Katalysator zeigte allerdings auch keine signifikant höhere Aktivität (Nr. 3).

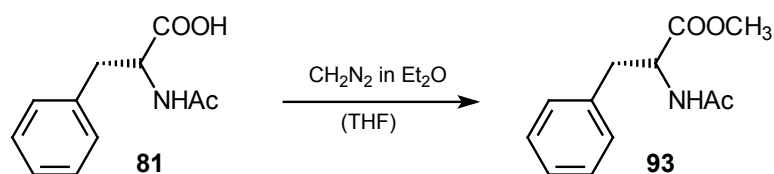
Der Reaktionsverlauf wurde durch Dünnschichtchromatographie verfolgt, die Reaktionen wurden allerdings alle aufgrund der geringen Geschwindigkeiten vorzeitig abgebrochen. Im ¹H-NMR-Spektrum der Rohprodukte konnte in allen Fällen das 2-Phenyl-2,3-dihydrofuran **69** als Hauptprodukt nachgewiesen werden, die Isolation erfolgte nach Literaturvorschriften durch Säulenchromatographie.^[138] Dabei schien sich das Produkt allerdings leicht zu zersetzen, daher resultieren die schlechten isolierten

Ausbeuten. In nur einem Fall gelang es überhaupt, das Produkt zu isolieren, allerdings war es immer noch mit dem Edukt Phenytriflat **67** verunreinigt (Nr. 2). Auf eine weitere Reinigung wurde verzichtet, da der Enantiomerenüberschuß dieser Fraktion mit ca. 1% ohnehin vernachlässigbar gering war.

Aufgrund der äußerst geringen Aktivität der Katalysatoren, der offenbar ebenso geringen Selektivität und der problematischen Aufarbeitung wurde auf weitere Experimente mit der asymmetrischen Heck-Reaktion verzichtet. Als schnellere und unempfindlichere katalytische Reaktion wurde im Weiteren die asymmetrische Hydrierung getestet.

5.3.5 Verwendung in der Asymmetrischen Hydrierung

Als Testreaktion wurde wie in Kapitel 5.2.4 die Hydrierung von α -*N*-Acetamidozimtsäure **81** untersucht. Zur Analyse der Enantiomerenüberschüsse des Produkts *N*-Acetylphenylalanin **81** wurde in den ersten Experimenten noch der spezifische Drehwert mit Literaturangaben korreliert, der auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration ermöglichte. Für die Auswertung der Katalysetests mit den polymeren Komplexen sollte aber eine Methode entwickelt werden, die gesichertere Ergebnisse liefert. Versuche mit Gaschromatographie über chirale Säulen waren gescheitert, aber es konnte eine NMR-Methode mit einem chiralen Shift-Reagenz entwickelt werden. Dazu wurden die Aminosäuren zuerst mit Diazomethan in die korrespondierenden Methylester **93** umgewandelt (Schema 5-21).



Schema 5-21: Derivatisierung des Katalyseprodukts *N*-Acetylphenylalanin **81** zum Methylester **93** zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses.

Nach Zusatz des chiralen Lanthanoiden-Shift-Reagenzes Pr(hfc)_3 zum racemischen Ester **93** konnte im ^1H -NMR ein enantiomerendiskriminierender Shift induziert werden (Abbildung 5-13). Die freie Säure **81** führte nur zur Zersetzung des Komplexes.

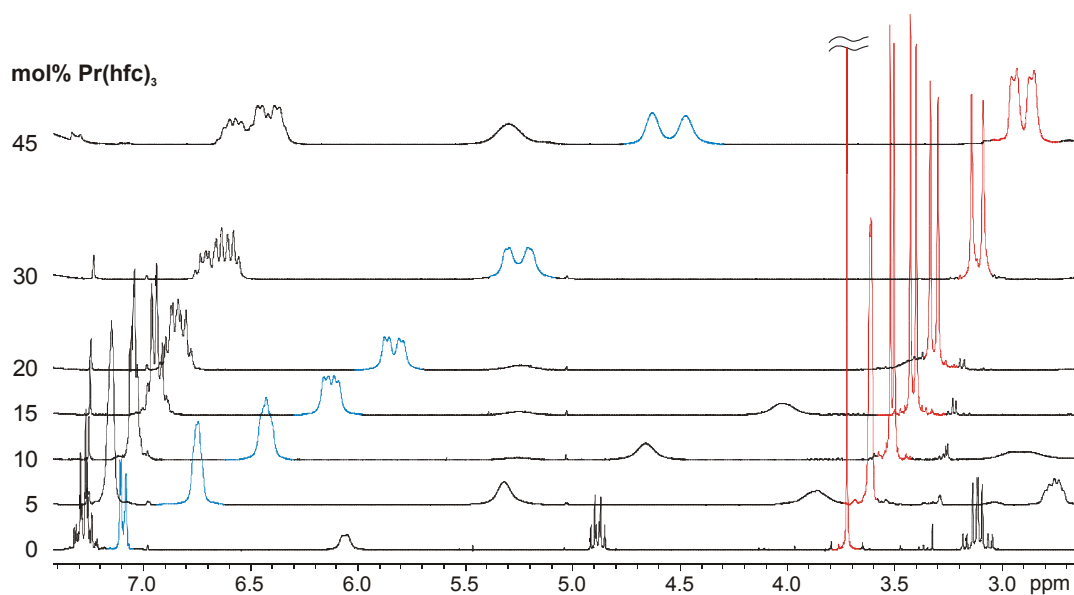
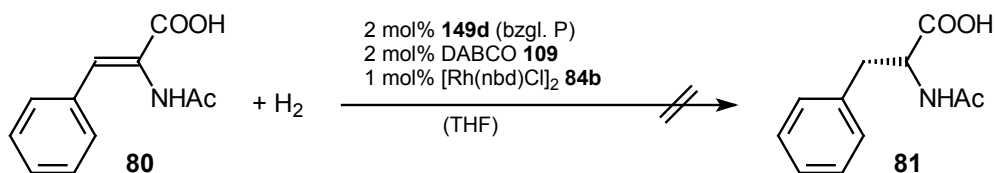


Abbildung 5-13: ^1H -NMR-Experimente mit *rac*-**93** und dem chiralen Lanthanoid-Shift-Reagenz $\text{Pr}(\text{hfc})_3$ zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (hfc: 3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-(+)-camphorat). Blau: Aromatische Protonen (2 H), Rot: CH_3 -Gruppe des Methylesters (300 MHz, CDCl_3 , 300K).

Zwei Signalsätze werden aufgespalten: ein Signal der aromatischen Protonen und die Methylgruppe des Esters bei 3.7 ppm. Letztere eignet sich aufgrund der bestehenden Signalschärfe gut zur quantitativen Auswertung: Bei Zusatz von 15mol% $\text{Pr}(\text{hfc})_3$ sind die Signale der Enantiomere fast basisliniengetreunt, so daß diese Menge gewählt wurde, um die Enantiomerenüberschüsse der Katalyseprodukte zu bestimmen. Höhere Konzentrationen verbesserten die Auswertung nicht signifikant, da die Signalverbreiterung zunimmt oder es zu Überlappungen mit anderen Signalen kommt.

In den ersten Versuchen zur Anwendung der Polymere in der Katalyse sollte zur Vereinfachung der Durchführung der Katalysator *in situ* erzeugt und direkt weiter eingesetzt werden, analog zu einer Literaturvorschrift mit einem niedermolekularem Liganden.^[129] Das Phosphan-Boran-substituierte Polymer **149d** wurde mit DABCO **109** und dem Precursor $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$ **84b** zusammen für vier Stunden bei 40°C gerührt, anschließend wurde *N*-Acetamidozimtsäure **80** zugegeben und bei Raumtemperatur in einer Wasserstoffatmosphäre gerührt (Schema 5-22).



Schema 5-22: Versuch der asymmetrischen Hydrierung von *N*-Acetamidocinnamsäure **80** mit einem aus dem boranierten Polymer **149d** *in situ* erzeugten Rhodium-Katalysator (mk513).

Nach einem Tag Reaktionszeit wurde das Auftreten eines schwarzen Niederschlags beobachtet, der höchstwahrscheinlich aus nicht-komplexiertem Rhodium(0) bestand. Nach drei Tagen war immer noch kein Umsatz des Substrats **80** zu beobachten.

Das Ausfallen des elementaren Rhodiums wies darauf hin, daß keine stabilen Komplexe mit den Polymeren zustande kamen. Aufgrund dieser Beobachtung und der oben diskutierten Resultate der Deboranierungs- und Komplexierungsversuche wurden die Katalysatoren nur noch aus deboranierten Polymeren und dem Precursor **85a** hergestellt.

Das Lösungsmittel für diese Katalyse konnte frei gewählt werden, da Rhodium-Komplexe mit nichtkoordinierenden Anionen eine vom Lösungsmittel unabhängige Aktivität in der asymmetrischen Hydrierung aufweisen. Ein (9:1)-Gemisch von CH_2Cl_2 und MeOH war geeignet, sowohl die polymeren Komplexe als auch das Substrat **80** zu lösen. Die Komplexe konnten direkt in diesem Gemisch erzeugt werden, oder wie oben für **155a** beschrieben in Benzol, das durch Gefriertrocknung leicht entfernt und gegen diese Mischung ausgetauscht werden konnte. Anschließend wurde die Katalyse durch Zugabe von *N*-Acetamidocinnamsäure **80** und Austauschen der Argonatmosphäre gegen Wasserstoff gestartet. Die Ergebnisse der Katalysatortests sind in Tabelle 5-10 aufgeführt.

Tabelle 5-10: Asymmetrische Hydrierung von *N*-Acetamidozimtsäure **80** mit Rhodium-Komplexen aus den (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymeren **148**.^[a]

Nr.	mk#	Ligand	mol % Rh	Zeit (h)	Umsatz (%) ^[b]	ee ^[c]
1 ^[d]	564	148a	0.86	17	100	10.0 (S)
2	627	148d	0.66	89	93	10.0 (S)
3	646	148f	1.00	19	100	8.6 (S)
4	648	148g	1.00	19	100	14.5 (S)

[a] Katalysator in Benzol vorgeformt aus dem Ligand und **85a**, P/Rh-Verhältnis 3:1, anschließend Gefriertrocknung, Lösen in CH₂Cl₂:MeOH (9:1), Zugabe von **80** und Austausch des Gasraums gegen H₂. [b] durch ¹H-NMR des Rohprodukts bestimmt; [c] ee durch ¹H-NMR-Spektroskopie des Methylesters **93** in Gegenwart von 15mol% Pr(hfc)₃, Zuordnung der Konfiguration durch Vergleich des Drehwerts mit Literaturangaben.^[19] [d] Verwendung des Komplexes **155a**.

In fast allen Fällen zeigten sich die polymeren Komplexe als aktive Katalysatoren, die mit ca. 1 mol% Rhodium unter 1 bar H₂ in weniger als einem Tag vollständigen Umsatz erzielten. Die Selektivität der Reaktion erwies sich allerdings als schlecht, die erzielten Enantiomerenüberschüsse lagen bei maximal 14.5%. Die Selektivität war immerhin reproduzierbar, in allen durchgeführten Katalysen wurden ee's um 10% erhalten und auch immer Produkte der selben Konfiguration.

Es konnte aber keine signifikante Korrelation mit den optischen Aktivitäten der Polymere aufgestellt werden. Das Polymer mit dem höchsten spezifischen Drehwert erzielte als Ligand zwar auch das beste Katalyseergebnis (Nr. 4), aber die anderen Ergebnisse ergeben keine solche klare Beziehung.

Im Vergleich mit dem homologen (DMHIC)-(2DPBEIC)-Copolymer **134** zeigte sich eine leichte Erhöhung der Selektivität in der asymmetrischen Hydrierung. Dies spricht dafür, daß sich die verbesserten polymerspezifischen Eigenschaften positiv auf die Katalyse auswirken, daß durch die annähernd statistische Copolymerisation im (DMHIC)-(3DPBPIC)-Copolymer **149** die Induktion der helicalen Hauptkette auf die Katalyseprodukte erhöht wird.

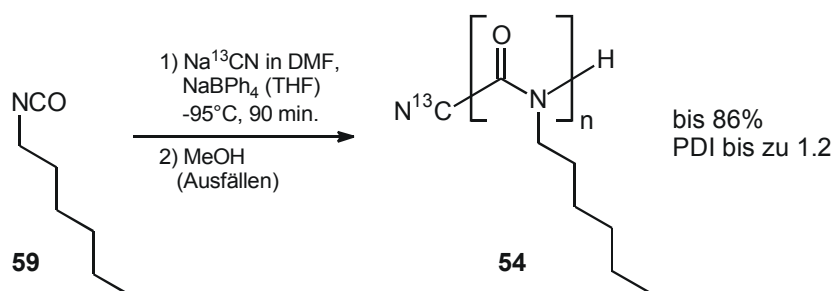
Dennoch sind die beobachteten Selektivitäten gering. Ein Grund dafür könnte die trotz annähernd statistischer Verteilung geringe optische Aktivität sein. Zum anderen sind die Alkyl-Seitengruppen möglicherweise zu flexibel, um die helicale Chiralität des Polymerrückgrats unvermindert auf das Katalyseprodukt zu übertragen. Zusätzlich könnte die Flexibilität der Phosphan-funktionalisierten Seitengruppen auch mehrere Koordinationsgeometrien in den Rhodium-Komplexen ermöglichen, zum Beispiel zwischen direkt benachbarten Monomereinheiten oder zwischen Monomereinheiten über eine Helixwindung hinweg.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung helical-chiraler Phosphan-funktionalisierter Polyisocyanate als Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse. Auf dem Gebiet der Katalyseforschung war dies ein neuartiger Ansatz, sowohl hinsichtlich der Synthese und der Charakterisierung als auch der Anwendung der funktionalisierten Polyisocyanate.

Folgende Ziele wurden erreicht:

1) Anhand der Synthese des bekannten Polymers Poly-(hexylisocyanat) **54** als Testsystem wurden neue Polymerisationsmethoden entwickelt, die auf die Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanate ausgerichtet waren. Die Polymerisation von Hexylisocyanat **59** bei ca. -95°C in THF mit der Initiatorlösung NaCN in DMF führte zu einer deutlich besseren Kontrolle über Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung (PDI) als es die „klassische“ Methode in reinem DMF gestattet. Der Zusatz von NaBPh_4 zur Polymerisation brachte eine weitere Verbesserung, so daß Poly-(hexylisocyanat) **54** in relativ kurzen Kettenlängen um 400 Monomereinheiten und mit einem PDI bis zu 1.2 erhalten werden konnte. Zur Analyse des Polymerisationsverlaufs wurde eine Methode entwickelt, die lösliche Fraktion nach Polymerausfällung ^1H -NMR-spektroskopisch zu untersuchen. So konnten Aussagen über den Umsatz des Monomers Hexylisocyanat **59** und das Verhältnis zur Nebenreaktion der Trimerisierung gemacht werden (Schema 6-1).

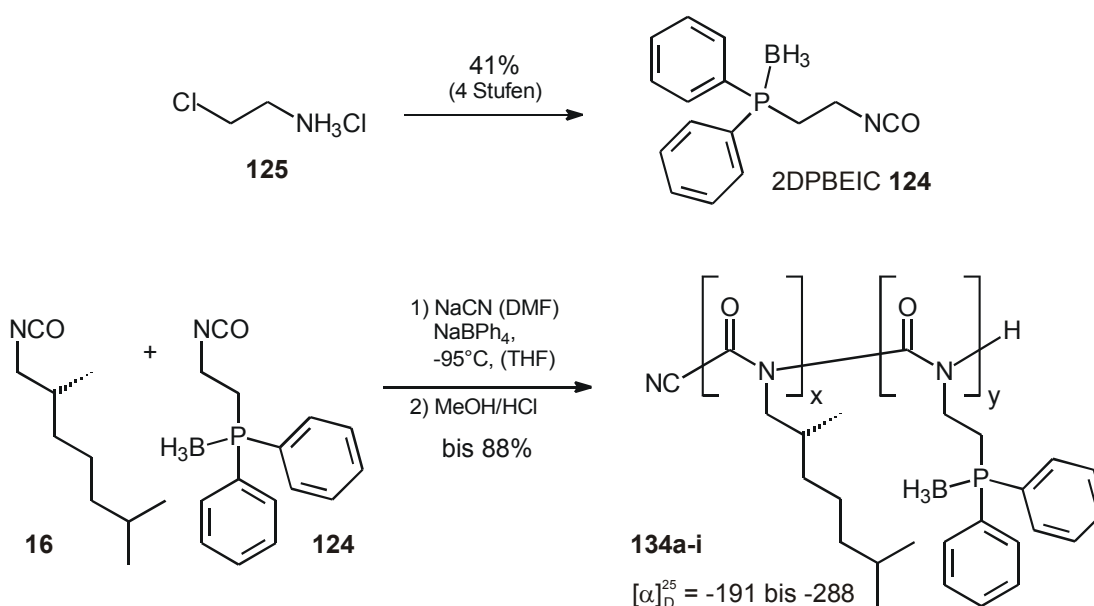


Schema 6-1: Synthese von Poly-(hexylisocyanat) **54** mit einer neuentwickelten Polymerisationsmethode.

Durch Verwendung von isotopenreinem Na^{13}CN als Initiator konnte eine im ^{13}C -NMR detektierbare Startgruppe eingeführt werden. Mittels quantitativer ^{13}C -NMR-Spektro-

skopie gelang die Bestimmung der Kettenlänge N durch Startgruppenanalyse für kurze und mittlere Polymerketten bis zu $N \approx 800$.

2) Das neuartige Phosphan-funktionalisierte Monomer 2DPBEIC **124** konnte ausgehend vom Amin **125** synthetisiert werden. Mit den neu entwickelten Polymerisationsmethoden konnten so erstmals Phosphan-funktionalisierte Polyisocyanate hergestellt werden, sowohl Homopolymere als auch die Copolymere **134** mit dem „sergeant“-Monomer DMHIC **16** (Schema 6-2).

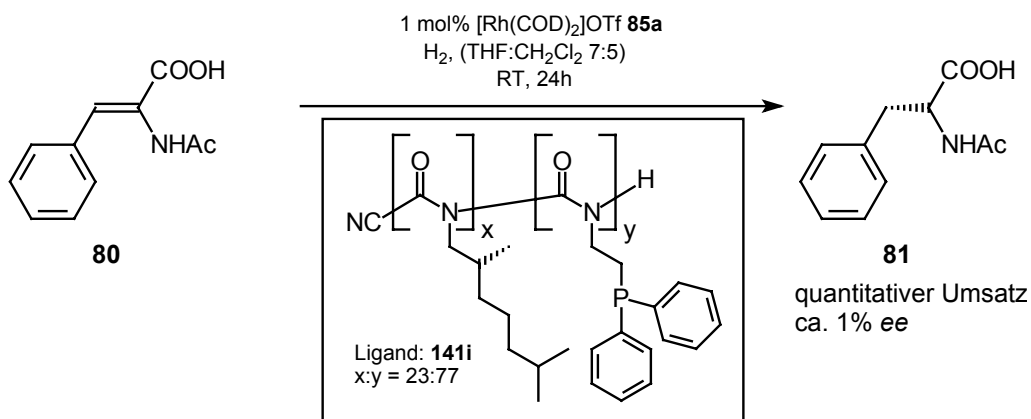


Schema 6-2: Synthese und Polymerisation des neuartigen Phosphan-funktionalisierten „soldier“-Monomers 2DPBEIC **124** mit dem „sergeant“ DMHIC **16**.

Die Homopolymere erwiesen sich als unlöslich, die Copolymere dagegen konnten nach Ausfällen in Methanol durch Gefriertrocknung in löslicher Form erhalten werden. Es wurde nachgewiesen, daß die beiden Monomere **16** und **124** in den Copolymeren nicht statistisch verteilt sind, entsprechend wiesen die Polymere relativ geringe spezifische Drehwerte auf, die für Helices mit nicht einheitlicher Gängigkeit sprechen. Die Kettenlängenbestimmung mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde bei ausgewählten, isotopenmarkierten Polymeren durchgeführt.

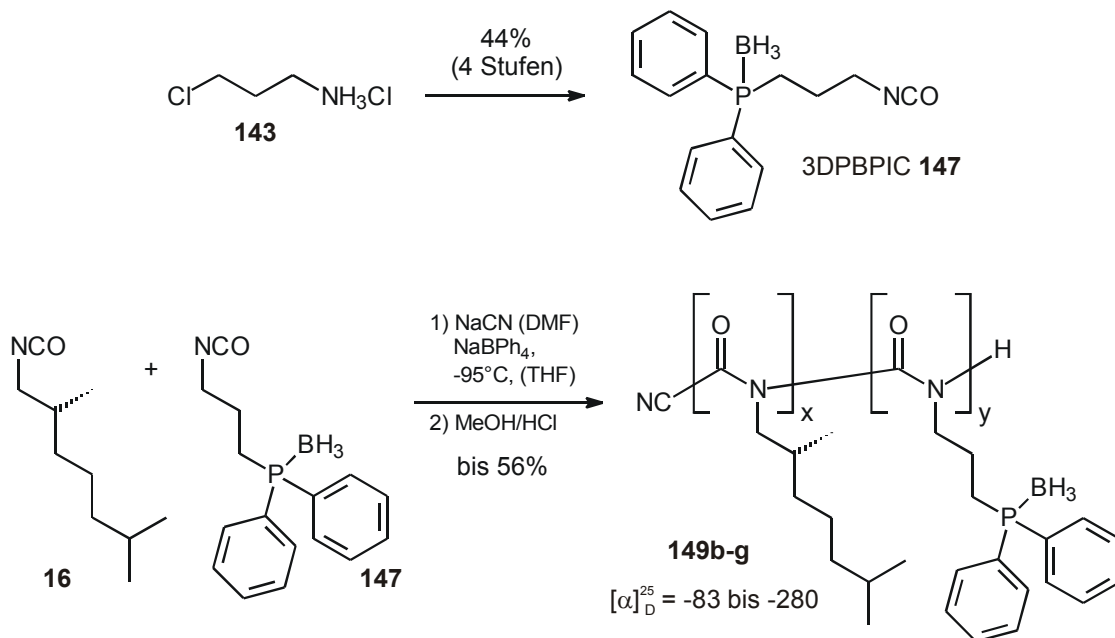
3) Der Einsatz des (DMHIC)-(2DPEIC)-Copolymers **141i** als Liganden in der asymmetrischen Übergangsmetallkatalyse gelang nach Entschützung der Phosphangruppen im Copolymer **134i**. In der Rhodium-katalysierten Hydrierung von α -N-

Acetamidozimtsäure **80** mit dem Polymer **141i** als Ligand wurde gute katalytische Aktivität, aber keine Stereoselektivität erzielt (Schema 6-3).



Schema 6-3: Einsatz des (2DPEIC)-(DMHIC)-Copolymers **141i** als Ligand in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von α -N-Acetamidocinnamic acid **80**.

4) Analog zur Synthese von 2DPBEIC **124** wurde das homologe Monomer 3DPBPIC **147** aus dem Amin **143** hergestellt; durch Copolymerisation mit verschiedenen Anteilen des „sergeants“ DMHIC **16** wurden neuartige, Phosphan-funktionalisierte Polyisocyanate gewonnen (Schema 6-4).

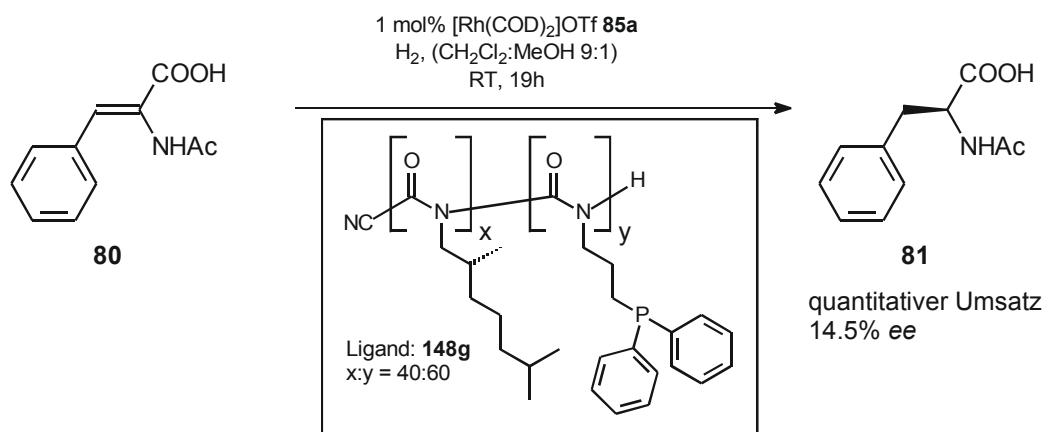


Schema 6-4: Synthese und Polymerisation des neuartigen Phosphan-funktionalisierten „soldier“-Monomers 3DPBPIC **147** mit dem „sergeant“ DMHIC **16**.

Entgegen dem homologen Monomer 2DPBEIC **124** wurde 3DPBPIC **147** annähernd statistisch in die Copolymere mit DMHIC **16** eingebaut. Entsprechend wiesen sie eine

positive Korrelation zwischen „sergeant“-Anteil und dem Betrag des spezifischen Drehwerts auf. Allerdings werden auch mit hohen „sergeant“-Anteilen von 40% offenbar noch keine einsinnigen Helixgängigkeiten erreicht, die Betrachtung der molaren Drehung zeigte aber, daß der „sergeants and soldiers“-Effekt der Chiralitätsverstärkung durchaus vergleichbar mit literaturbekannten Beispielen ist.

5) Nach Entschützen der Phosphangruppen wurden die (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymere **149** als polymere Liganden in Komplexierungsversuchen mit Übergangsmetallen eingesetzt. Mit $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{OTf}$ **85a** wurde ein für die Katalyse ausreichend löslicher Polymer-Komplex erhalten, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum auf die Komplexierung aller Phosphangruppen hinwies. In Katalysetesten zeigten sich diese polymeren Komplexe als aktive Katalysatoren in der asymmetrischen Hydrierung, die Hydrierung von α -*N*-Acetamidozimtsäure **80** gelang mit vollständigem Umsatz in weniger als einem Tag bei Atmosphärendruck. Es wurde bevorzugt das *S*-Enantiomer gebildet, aber nur mit geringen Selektivitäten von 9-15% *ee* (Schema 6-5).



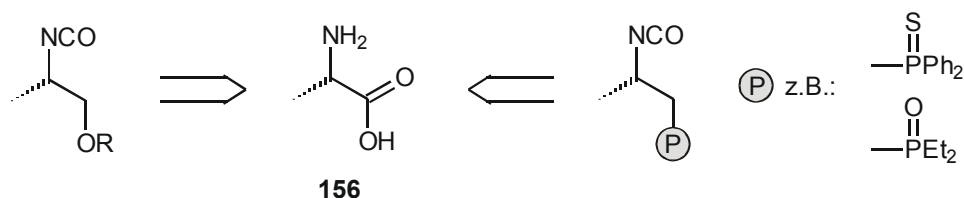
Schema 6-5: Einsatz des (DMHIC)-(3DPPIC)-Copolymers **149g** als Ligand in der Rhodium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von α -*N*-Acetamidozimtsäure **80**.

Somit wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Polymerisationsmethoden entwickelt und für die Synthese neuartiger funktioneller Polymere mit helicaler Struktur eingesetzt. Es wurden generelle Methoden zur Analytik der Polymere und des Polymerisationsverlaufs entwickelt, die auch für andere Polyisocyanate Anwendung finden können. Schließlich konnte die Fähigkeit der Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanate zur Komplexierung von Rhodium gezeigt werden, ebenso wie die Aktivität dieser Komplexe in der asymmetrischen Hydrierung. Damit wurden erstmals polymere „multiple-site“-

Katalysatoren aus helical-chiralen Phosphan-funktionalisierten Polyisocyanaten als Liganden hergestellt und in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt.

Aufbauend auf den in dieser Arbeit entwickelten methodischen Grundlagen ergeben sich viele interessante und vielversprechende Ansätze für die Weiterentwicklung dieses Projekts. Grundsätzlich stehen diesem neuartigen Gebiet noch zahlreiche Möglichkeiten offen. Aufgrund der Erfahrungen der vorliegenden Arbeit erscheinen jedoch einige Ziele als vordringlich für die Optimierung der helicalen Polyisocyanat-Liganden:

1) Die Löslichkeit der Copolymere sollte erhöht werden, dafür könnten z.B. Monomere mit peripheren langen Alkylketten synthetisiert werden. Gleichzeitig ist zu versuchen, Polyisocyanate mit einsinniger Helixgängigkeit zu synthetisieren, dazu muß die chirale Induktion des „sergeant“-Monomers verbessert werden. Außerdem muß die statistische Verteilung der Monomere im Copolymer gewährleistet sein, dazu scheint eine Ähnlichkeit der Monomere hinsichtlich Struktur und Polarität nötig zu sein. Zur Lösung dieser Probleme könnte die Entwicklung neuer „sergeants“ beitragen, denkbar wären α -chirale Isocyanate, deren chirale Induktion besonders hoch ist.^[53] Zusätzlich könnten lange Alkylketten zur Löslichkeitsvermittlung beitragen oder funktionelle Phosphorgruppen zur höheren Ähnlichkeit mit den Donoratom-funktionalisierten „soldier“-Monomeren. Die Phosphorgruppe sollte so gewählt werden, daß sie indifferent gegenüber Metallkomplexen ist, um nicht an der Katalyse beteiligt zu werden, und so, daß sie eine individuelle chemische Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum aufweist, womit die direkte Bestimmung des Monomerenverhältnisses im Polymer möglich würde. Solche Bausteine könnten z.B. aus Alanin **156** gewonnen werden (Schema 6-6).

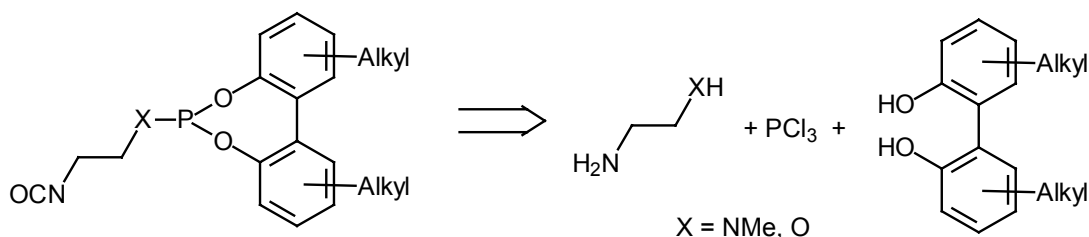


Schema 6-6: Neue „sergeants“ aus Alanin **156**.

2) Ein entscheidender Schwachpunkt der hergestellten Polyisocyanate ist ihre Basenlabilität, die die Entfernung der Boran-Schutzgruppen von den Phosphanen im Polymer durch das Amin DABCO **109** erschwert. Aus diesem Grund erscheint das

Schützen der Polymerhauptkette durch „endcapping“ sinnvoll. Alternativ könnte die Deboranierungsreaktion optimiert werden, etwa durch Suche nach einem Ersatz von DABCO gegen ein besser geeignetes Reagenz. Denkbar wäre eine bessere Lewisbase, die rascher Boran aufnimmt, gleichzeitig aber eine schlechtere Brønsted-Base ist, die nicht das Polymer durch Deprotonierung des Kettenendes zersetzt. Möglicherweise könnte dies durch Trialkylphosphane realisiert werden.

3) Entscheidend für die Leistungsfähigkeit der helicalen Polyisocyanat-Liganden ist eine Verbesserung der erzielten Selektivitäten, dazu muß die Übertragung der Chiralität der Polymerhauptkette auf die Substrate der Katalyse verbessert werden. Dafür wären Monomere mit Biphenylgruppen geeignet, deren flexible axial-chirale Konformationen in einem einsinnig helicalen Polymer zwei diastereomorphe Zustände repräsentieren würden. Dadurch könnte die Selektivität der Katalyse maßgeblich bestimmt werden, indirekt durch die Chiralität der helicalen Polymerhauptkette und direkter durch die Chiralität der Biphenyl-Seitengruppen. Für Phänomene der asymmetrischen Katalyse mit konformationell flexiblen diastereomorphen Biphenyl-liganden sowie für die Induktion einer stabilen Vorzugskonformation in Biphenylen und ihrer Verwendung als chirale Liganden gibt es Beispiele in der Literatur.^[139-141] Mit Phosphoramiditen^[97] oder Phosphiten,^[139] die sich als leistungsfähige Liganden erwiesen haben, könnte leicht ein neuer Typus eines Donoratom-funktionalisierten „soldiers“ mit Biaryleinheit realisiert werden (Schema 6-7).



Schema 6-7: Vorschlag eines neuen „soldier“-Monomertyps mit flexibler Biphenyleinheit und Alkylresten zur Löslichkeitsvermittlung, mögliche Retrosynthese.

Zusätzlich bestünde die Möglichkeit, über die Biaryleinheit löslichkeitsvermittelnde Alkylreste einzubringen.

Die Optimierung der helicalen Polyisocyanat-Liganden hinsichtlich ihrer Stereoselektivität erscheint mit diesen Ansätzen als aussichtsreich.